UNIVERSITÉ DE STRASBOURG
ANNÉE 1944-1945

FACULTÉ DE PHARMACIE
N° 362

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE BOTANIQUE, CHIMIQUE et PHARMACODYNAMIQUE DU GÉRANIUM ROBERTIANUM

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 19 Janvier 1945

DEVANT LA FACULTÉ DE PHARMACIE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA FACULTÉ DE STRASBOURG

(Mention Pharmacie)

PAR

MARCEL LE GALL
PHARMACIEN

EXAMINATEURS DE LA THÈSE :

M. R. SARTORY, Professeur, Président
M. A. SARTORY, Doyen
M. P. CORDIER, Professeur
} Juges

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG
ANNÉE 1944-1945

FACULTÉ DE PHARMACIE
N° 362

CONTRIBUTION
A L'ÉTUDE
BOTANIQUE, CHIMIQUE et PHARMACODYNAMIQUE
DU
GÉRANIUM ROBERTIANUM

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 19 Janvier 1945

DEVANT LA FACULTÉ DE PHARMACIE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA FACULTÉ DE STRASBOURG

(Mention Pharmacie)

PAR

MARCEL LE GALL
PHARMACIEN

EXAMINATEURS DE LA THÈSE :

M. R. SARTORY, Professeur, Président
M. A. SARTORY, Doyen
M. P. CORDIER, Professeur } Juges

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

UNIVERSITE DE STRASBOURG

FACULTE de PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. A. SARTORY, Doyen

VOLMAR , Assesseur

MARANDON, Secrétaire

PROFESSEURS

MM.	A. SARTORY	Bactériologie
	N...	Botanique
	VOLMAR	Chimie organique
	GUILLAUME	Pharmacie galènique
	LAPP	Chimie analytique
	CORDIER	Pharmacie chimique
	R. SARTORY	Matière médicale
	DUQUENOIS	Toxicologie

COURS COMPLEMENTAIRES

MM.	A. SARTORY	Hygiène
	N....	Hydrologie
	VOLMAR	Chimie minérale
	GUILLAUME	Zoologie
	LAPP	Physique
	N....	Législation et déontologie
	CORDIER	Chimie biologique
	R. SARTORY	Cryptogamie
	N....	Pharmacodynamie

CHEFS de TRAVAUX PRATIQUES

MM.	COLLARD	Chimie pharmaceutique
	HASSELMANN	Chimie et physique
	JAEGER	Histoire naturelle
	MEYER, LEDOUX	Bactériologie et parasitologie

A MON MAITRE ET PRESIDENT DE THESE

Monsieur le Professeur R. SARTORY

Professeur de Matière Médicale et de Cryptogamie à la Faculté de Pharmacie de l'Université de STRASBOURG, Chevalier de l'Instruction Publique

témoignage de vive admiration et de respectueuse gratitude

°.°.°.°.°.°.

A MES JUGES

- Monsieur le Professeur A. SARTORY

Doyen de la Faculté de Pharmacie de l'Université de STRASBOURG, Professeur de bactériologie Commandeur de la Légion d'Honneur Membre correspondant de l'Académie de Médecine

- Monsieur le Professeur P. CORDIER

Professeur de pharmacie chimique de la Faculté de Pharmacie de l'Université de STRASBOURG

Hommage de respect et de reconnaissance

Au Docteur FOURNIER, Pharmacien à LORIENT (Morbihan)

mon Maître de Stage

en témoignage de ma profonde gratitude

A MA MERE et à MON PERE

en gage de ma plus vive affection

A MA SOEUR et MARRAINE qui m'a encouragé dans cette voie

en gage de profonde reconnaissance

A LA MEMOIRE

de mes SOEURS Marie COUTY-LE GALL, décédée à la suite d'une longue maladie, le 10 Janvier 1941.

Adrienne, victime de la guerre, tuée au bombardement de SABLE s/ SARTHE, le 2 Août 1944.

de mon frère Maurice, décédé accidentellement le 8 Avril 1920.

A TOUTE MA FAMILLE

A TOUS MES AMIS

ce modeste travail est dédié.

A V A N T - P R O P O S

C'est à la suite de nombreuses constatations faites auprès des éleveurs et des paysans, par Monsieur le Doyen A. SARTORY et Monsieur le Professeur R. SARTORY, dans le Cantal, et par nous, en Normandie comme en Bretagne, que nous avons envisagé ce sujet de thèse.

Il est pour nous un agréable devoir avant d'exposer les résultats de nos recherches, effectuées au Laboratoire de Matière Médicale de la Faculté de Pharmacie de STRASBOURG, de remercier notre cher Maître, Monsieur le Professeur R. SARTORY, de l'honneur qu'il nous a fait en nous acceptant dans son laboratoire. Son inépuisable bienveillance, ses conseils judicieux, sa vaste érudition nous ont beaucoup facilité notre tâche. Qu'il nous soit permis de lui exprimer ici notre vive admiration, toute notre respectueuse et profonde gratitude et de l'assurer de notre entier dévouement.

Nous tenons à exprimer notre reconnaissance à Monsieur le Doyen A. SARTORY pour la bienveillance qu'il n'a cessé de nous témoigner et pour l'honneur qu'il nous a fait de s'intéresser à nos travaux.

Nous remercions Monsieur le Professeur P. CORDIER dont les aimables et savants conseils nous furent précieux, au cours de notre scolarité et que nous sommes très honoré d'avoir comme juge.

Nous tenons à rendre hommage à la mémoire de Monsieur le Professeur LAVIALLE, qui a été à l'origine de l'intérêt que nous portons à la Botanique, tant par son enseignement judicieux que par des excursions instructives.

Nos remerciements vont également à Monsieur Ch. JAEGER, Chef de Travaux Pratiques qui nous assista et nous initia par des conseils éclairés dans l'art de faire des coupes et reconnaitre les drogues.

Nous tenons aussi à exprimer notre reconnaissance à Monsieur DORIER, Directeur du Laboratoire Municipal de CLERMONT-FERRAND et à Monsieur GAZET du CHATELIER, de la Faculté de Pharmacie, qui ont bien voulu prêter de l'intérêt à nos études et nous accepter dans leur laboratoire et salle de travaux pratiques.

Que tous les Professeurs de la Faculté de Pharmacie de STRASBOURG soient assurés de notre gratitude pour les enseignements qu'ils nous ont donné au cours de notre scolarité, lesquels nous firent connaitre le travail et aimer la recherche scientifique.

Qu'il nous soit permis enfin de remercier nos anciens Camarades d'Etudes pour l'aide qu'ils nous ont apportée et pour l'amitié qu'ils n'ont cessé de nous témoigner au cours de notre séjour dans ce laboratoire que nous ne quittons qu'à regret.

.°.°.°.°.°.

INTRODUCTION

Les GERANIUMS sont connus depuis l'antiquité et utilisés en thérapeutique à des fins diverses. Leur action nous laisse le plus souvent sceptiques.

Sous le nom de GERANION, Dioscoride mentionne dans son traité (De Medica Matéria) une espéce médicale de géraniums : Geranium Primum qui croissait en Grèce, en Italie et en Afrique. Les femmes utilisaient les racines infusées dans du vin pour leurs maladies intimes.

Pline décrit plus tard un Géranium Tuberosum , répandu dans la région méditéranéenne et présentant les mêmes caractères que celui de Dioscoride.

Le mot Géranium vient du grec "geranion = grue" en raison sans doute, de la forme du fruit des plantes qui, à maturité, rappelle un bec de grue ou de cigogne. Tous les Géraniums étaient appelés autrefois "bec de grue" (cranesbil, anglais)- ou "bec de cigogne" (storchenschnabel, allemend). Au Moyen-Age, une plante identifiée comme étant le Géranium Robertianum, avait la faveur des Occidentaux.

J.B. CHOMEL dans son Histoire des Plantes Usuelles (1730) mentionne trois espèces de Géraniums :

Géranium columbinum ou "Pied de pigeon"
Géranium robertianum ou "Herbe à Robert"
Géranium sanguinéum

L'auteur ajoute :

" Toutes ces espèces de "Bec de grue" sont vulnéraires, astringentes, on les
" employe avec succés dans les décoctions pour les cours de ventre et pour la
" dysentrie.... on ordonne, dans les pertes de sang et les hémorragies le suc
" de la dernière espèce, feuilles et racines pilées, comme un spécifique :
" c'est de là qu'on lui a donné le nom de "Sanguineum" ; les gens de la campagne
" s'en servent pour arrêter le sang de leurs blessures.....
" L'espèce "Herbe à Robert" est aussi résolutive que vulnéraire et j'ai vu des
" personnes qui s'en sont servie dans les fluxions et les enflures, en appli-
" quant celle-ci en forme de cataplasme sur la partie souffrante, soit écrasée
" et amortie sur une pelle chaude, soit bouillie légèrement dans un peu de vin.
" On l'emploie utilement pour les maux de gorge, appliquée extérieurement, après
" l'avoir pilée avec de bon vinaigre. Fabricium Hildanus assure que la simple
" décoction de cette plante soulage les douleurs du cancer ; HOFFMANN confirme
" cette propriété. Une pareille décoction mise en fomentation sur la vessie,
" ou l'herbe bouillie en cataplasme pousse les urines et soulage les hydropiques
" le même remède soulage la bouffissure des jambes. Le vin où les feuilles ont
" macéré pendant la nuit, après les avoir écrasées, arrête les hémorragies.

" L'herbe à Robert est employée dans le Baume Polycreste de Bauderon et peut " être employée dans les Martiatum.

Dès le commencement du XIX° siècle, nous trouvons mentionnées dans plusieurs pharmacopées (Codex) française, anglaise, allemande , les espèces suivantes :

Geranium Robertianum, L.
Geranium rotundifolium, L.
Geranium moschatum, L.
Geranium sanguineum, M. et G.
Erodium cicutarium , L.

Ces dernières étant indiquées comme succédanées, Le Codex de 1908 passe sous silence les "GERANIUMS". Tandis que les espèces européennes tombaient en désuétude, la thérapeutique américaine mettait en évidence une plante croissant du Canada à la Virginie, décrite et figurée par DILLENIUS (Hortus Elthamensis London : 1732) et classée par LINNE sous l'espèce Geranium maculatum , appelé vulgairement "Alun-root" (racine d'alun) il est employé aux Etats-Unis comme astringent interne ou externe. D'après CHAPMANN et BIGELOW , sa racine bouillie dans du lait est un excellent médicament dans le choléra des enfants.....Un morceau de sa racine sur l'orifice d'un vaisseau veineux arrête l'hémorragie.

Le rhizome du Géranium Maculatum est inscrit à la Pharmacopée des Etats-Unis. D'après SCHOEMAKER (Journal of Amer mod. Ass. 1887), il serait surtout utile dans les hémorragies, l'hemoptysie, l'hémathémèse, l'épistaxis. Le Géranium Maculatum serait aussi un excellent rémède de la diarrhée infantile, de la dysenterie, de la fièvre typhoïde, de la chlorose, de l'anémie, etc..

Dans une notice sur les Plantes Médicinales de l'Algérie, Monsieur le Professeur BATTANDIER indique l'analogie avec la plante américaine d'une espèce algérienne, le Geranium Atlanticum , très répandue en Afrique du Nord.

J. DORE fit en 1904, dans une thèse à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Toulouse, l'étude comparative de ces deux espèces. L'auteur termine ainsi : "Etant donné leur composition chimique similaire, le Géranium Atlanticum peut être considéré comme succédané du Géranium Maculatum et mérite de prendre place comme ce dernier, parmi les astringents végétaux employés en thérapeutique. Plus tard, en 1919 et en 1920, E. CABANNES fit une étude sur la structure anatomique, les propriétés physiologiques et la posologie du geranium maculatum. En l'année 1932, Mademoiselle A.M. MORISOT fit à la Faculté de Pharmacie de NANCY, un travail en vue d'une thèse, sur la biochimie des Geraniums. Elle mit en évidence la composition glucidique des :

Geranium pusillum
Geranium pyrénaïcum
Geranium pratense

trois espèces de la flore de l'Est.

Les bienfaits de certaines plantes sont transmis de génération en génération et tenus secrets jalousement, dans certaines familles, sous forme de recettes plus ou moins rustiques.

C'est ainsi que nous avons constaté, dans plusieurs fermes, l'utilisation du Geranium Robertianum en décoction, dans tous les cas de diarrhées chez les veaux. Appelée vulgairement : géranion, Herbe à Robert, Herbe à l'Esquiancie, Bec de grue, Graine Robertin, Storchschnabel, Robertskraut, Ruprechtsstorchschnabel (All.) , Cranesbill (Angl.).

Cette plante qui pousse dans presque toute la France, est bien connue des paysans qui l'emploient contre les diarrhées des jeunes veaux, soit crue ou de préférence en décoction dans du lait ou de l'eau.

Inspiré par ces faits, nous avons entrepris l'étude du Géranium Robert et de son action astringente sur les muqueuses intestinales et utérines.

Nous avons divisé notre travail en trois parties :

Première partie : Etude botanique
Deuxième partie : Etude chimique
Troisième partie : Etude pharmacotechnique

PREMIERE PARTIE : Dans le premier chapitre nous traitons de la systématique et de la morphologie des Geraniums et du Geranium Robertianum.

Le deuxième chapitre est consacré à l'anatomie et à l'histologie.

I - Racine
II - Rhizome
III - Tige
IV - Feuille : a)- le pétiole b)- le limbe
V - Le pédoncule floral et présentation de la partie chimique

DEUXIEME PARTIE : Le Premier Chapitre traite de l'analyse immédiate du Geranium Robertianum. Eau - Cendres - Matières minérales et alcalinité des cendres -
Azote total et matières protéiques - Recherches des alcaloïdes et des hétérosides.

Le Deuxième Chapitre comporte l'étude de la composition glucidique du Géranium Robertianum -
Dosage des sucres et leur variation au cours de la végétation.

Le Troisième Chapitre est réservé à l'étude du tannin spécial renfermé dans la plante, au dosage du tannin et de l'acide gallique.
Equilibre tannogallique.
Les anthocyanes - Distillation de la plante fraiche.

TROISIEME PARTIE : La troisième partie comprend l'étude pharmacotechnique du Géranium Robertianum :

a)- Pharmacodynamie - Action astringente sur les muqueuses intestinales et utérines - Essais sur l'homme - cas de diarrhée rebelles et de dysenteries bacillaires - Hématurie.

b)- Formes pharmaceutiques -

Plantes fraîches : décoction - poudre -

Teinture au 1/5

Extrait fluide

Extrait mou.

Les Américains utilisent le Géranium Maculatum.

Les Algériens utilisent le Géranium Atlanticum.

Pourquoi les Français n'utiliseraient-ils pas le Géranium Robertianum qui abonde chez nous ?

.°.°.°.°.°.

PREMIERE PARTIE

ETUDE BOTANIQUE

Chapitre Premier

SYSTEMATIQUE

Le Géranium Robertianum est le géranium le plus connu en France.

Famille de Géraniacées
Ordre de Géraniales
Dialypétales Disciflores obdiplostemones
Angiospermes Dicotyledones
Phanerogames

Ch. L. l'HERITIER de BRUTELLE, dans l'Atlas des Géraniées (1787-1788) divise ce qu'il appelle la tribu des Geranieae en :

Genres { Geranium L. / Erodium l'Her. / Monsonia L. / Pelargonium l'Her. / Sarcocaulon Sweet.

et Geraniacées Xerophiles (constituées pour la lutte contre la sècheresse).

Les géraniacées sont répandues dans le monde entier, elles sont représentées dans nos pays par les genres : Géranium - Pelargonium - Erodium.

Le GERANIUM ROBERTIANUM appelé vulgairement : l'Herbe à Robert ou Bec de Grue, croit sur les vieilles murailles, sur les talus, fossés, au bord des chemins, sur les collines pierreuses, etc.... C'est une herbe annuelle, velue et fétide. La tige, mesurant de 10 à 40 cms est dressée, ramifiée et souvent rougeâtre, elle porte des feuilles opposées, pétiolées, accompagnées de stipules inégales.

Le limbe foliaire palmatiséqué, est divisé en 3 ou 5 segments palmatifides et pétiolulés. A l'aisselle des feuilles supérieures sont des cymes bipares, réduites à deux fleurs régulières, hermaphrodites et construites sur le type 5 . Ces fleurs sont portées sur un long pédoncule possédant 2 bractéoles.

Les sépales, imbriqués dans le bouton, sont ovales-oblongs, terminés en pointe. Les pétales sont régulièrement alternes, leur préfloraison est tordue ; ils sont rougeâtres veinés de blanc.

L'androcée obdiplostémone comprend 10 étamines fertiles, légèrement soudées à la base, les externes épipétales sont plus longues que les internes épisépales. L'anthère versatile à deux loges, déhiscentes par une fente longitudinale et interne. Le réceptacle floral porte un renflement glanduleux en dehors de chaque étamine épisépale. Le gynecée est formé de cinq carpelles placés en face des pièces de la corolle. Après fécondation, leur bord interne accru, forme avec le style une colonne, divisée au sommet en cinq stigmates et recouverte de cinq languettes. Chaque loge ovarienne renferme un placenta axile portant deux ovules collatéraux, descendants, à micropyle supero-externe et raphé ventral.

A la maturité, la portion interne de chaque carpelle se sépare de la colonne centrale, les languettes s'en détachent enfin, s'incurvent vers le haut, entraînant un méricarpe qui s'ouvre suivant le mode septifrage. Les graines mises en liberté, renferment un embryon droit à cotylédons plissés, entourant plus ou moins complétement la radicule.

.°.°.°.°.°.

HABITAT et VARIETES de GERANIUM ROBERTIANUM

Fréquent en France, Suisse, Allemagne, Italie, Bohème, Belgique, Danemark, Algérie, Inde, Pyrénées, Espagne, Orient, Chili et Nord de l'Amérique, Russie et Angleterre. Le Géranium Robertianum présente des caractères différents quant à la coloration de ses tiges (richesses en anthocyane et en acide gallique libre) et quant à la croissance de la plante elle-même et sa richesse en poils secréteurs ou tecteurs. Ces variations s'expliquent par la nature différente du sol où il croît et le climat particulier à telle ou telle région.

Les auteurs anciens, notamment Ch. L. l'HERITIER de BRUTELLE (1787-1788) divisaient le Géranium Robertianum en deux grandes variétés comportant elles-mêmes quelques espèces :

Variété α Genuinum — France, Algérie, Suisse
- var. Alpinum : France, Alpes Suisse, Italie
- var. leucanthum
- var. laciniatum : Provence, Italie du Sud, Algérie
- var. glabrum : Savoie, France, Russie
- var. incisum : Bohème

Variété β Purpureum — France, Suisse, Bohème, Russie
- var. parviflorum : France, Algérie
- var. rubricaule : Espagne
- var. méditerranéum : Italie, Espagne, Algérie
- var. purpureum : Allemagne, Russie

Aujourd'hui la classification en variétés est simplifiée. Nous avons :

1)- la forme Genuinum espèce pauvre en anthocyane et acide gallique
- var. Crassicaule : poilue
- var. subglabrum : glabre - Saône et Loire

2)- la forme Purpureum
- var. rubricaule : poilue
- var. subglabrum glabre.

La Famille des Géraniacées -

Dialypétales disciflores : calice libre - corolle formant un seul verticille, étamines en nombre défini insérées à l'extérieur ou à l'intérieur d'un disque étalé - ovaire supère ou enfoncé dans le disque receptaculaire.

Ordre des Geraniales : Disque intrastaminal nul ou représenté seulement par des glandes. Androcée obdiplostémone (étamines en nombre double des pièces de la corolle, c'est à dire 10 sur 2 verticilles de chacun 5) le verticille externe est épipétale et l'interne épisépale. Gynecée à 5 carpelles pluriloculaires, renfermant en général 1 à 2 ovules par loge, épitropes pendants.

Les Géraniacées sont des plantes herbacées ou sous-frutescentes. Feuilles isolées entières ou très découpées, stipulées.

L'inflorescence est en cymes bipares ou unipares. Les fleurs sont régulières dans les genres Géranium et Erodium, zygomorphes dans le genre Pelargonium type 5. Calice régulier ou à sépale postérieur prolongé en éperon soudé au pédicelle floral (Pelargonium).

La corolle est régulière ou à pétales dissemblables (Pelargonium). L'endrocée est obdiplostémone les cinq étamines externes sont épipétales et plus courtes que les cinq internes épisépales. Dans le genre géranium, ces dernières sont pourvues d'une glande externe à leur base.

Géranium 10 étamines : 5 + 5
Pelargonium 7 étamines fertiles
Erodium 5 étamines fertiles
(les cinq étamines internes sont seules fertiles)

carpelles : 5, formant un ovaire à 5 loges contenant chacun deux ovules épitropes pendants à raphé interne.

capsule septifrage à 5 valves se recourbant en dehors, de bas en haut, ou s'enroulant en spirale. - Graine avec albumen insignifiant ou nul.

Genre Geranium : Pyrénaïcum - Molle - Pratense
: Pusillum, rotundifolium
: Sanguineum, macrorhizum
: Robertianum
} en France

Géranium Atlanticum, en Afrique du Nord
Géranium Maculatum, en Amérique du Nord

Genre Pelargonium : Triste, Inquinans, Zonale, Odoratissimum, en France

Genre Erodium : Cicutarium et moschatum.

.°.°.°.°.°.°.°.

Chapitre Deuxième

ANATOMIE et HISTOLOGIE

Réactifs utilisés - Technique - Les coupes sont laissées trois minutes dans de l'eau de Javel, nous lavons à l'eau pure et nous laissons trente secondes dans une solution diluée de carmino-vert. A terme échu, nous lavons à l'eau et nous montons en glycérine, entre lame et lamelle.

Le bois est coloré en vert et le liber en rose.

1 - ETUDE DE LA RACINE -

La racine du Géranium Robertianum de la première année est fine, allongée et porte des radicelles. De couleur jaune plus ou moins rougeâtre à l'extérieur et légèrement teinté de rose à l'intérieur, elle présente au goût une saveur astringente. Nous diviserons son étude en deux parties : à l'extérieur l'écorce et à l'intérieur le cylindre central.

1°/- ECORCE - L'écorce des racines de première année est moins épaisse que celles des racines âgées. C'est la seule différence. Elle est constituée de l'extérieur vers l'intérieur par :

Un Suber, formé de trois à quatre rangées de cellules rectangulaires et aplaties dans le sens tangentiel. Les parois de ces cellules sont minces. Ce suber provient d'un phellogène fonctionnant en assise subéro-phellodermique. Cette assise génératrice donne naissance vers l'intérieur, à deux, trois ou cinq rangées de cellules phellodermiques arrondies, à parois épaisses, laissant entre elles des méats. Au-dessous du phelloderme, vient le parenchyme cortical formé de cellules à parois minces et de formes irrégulières. Absence de fibres.

2°/- CYLINDRE CENTRAL - La structure primaire présente l'allure commune à la plupart des géraniums. Toujours deux faisceaux ligneux réunis au centre de la racine et deux faisceaux libériens en alternance avec les premiers (chez Géranium Atlanticum et Geranium Pratense il y a 3 faisceaux libero-ligneux). Absence de fibres comme dans tous les géraniums. Les genres Pelargonium, Monsonia et quelques Erodium s'en distinguent par la présence de fibres dans leur parenchyme cortical.

De l'extérieur à l'intérieur du cylindre central nous trouvons :

un péricycle formé en général par deux assises de cellules plates, régulières, à

parois légèrement épaissies.

Deux faisceaux ligneux se joignant au centre par leurs vaisseaux les plus larges et comprimant une moelle très réduite.

Les deux faisceaux libériens alternent avec le bois, ils sont de forme lenticulaire et s'étendent vers les faisceaux ligneux. Le bois secondaire forme une sorte d'anneau autour de la racine. Les cellules rejetées à l'extérieur donnent d'abord du liber au-dessous des faisceaux libériens primaires, puis tout autour de l'organe.

Le bois secondaire comprend quelques grands vaisseaux ponctués accompagnés de cellules lignifiées. Les secteurs du bois secondaire sont séparés par autant de rayons médullaires s'élargissant vers la périphérie. Le liber secondaire comporte des tubes criblés, des cellules annexes et beaucoup de parenchyme libérien.

La racine du Géranium Robertianum présente les caractère des racines tubéreuses où domine le parenchyme; c'est un organe de réserve.

Les éléments de parenchyme contiennent de :

a)- Oxalate de Calcium - sous forme de mâcles cristallines. Un assez grand nombre de cellules en renferment une, parfois deux.

b)- Amidon - Beaucoup de cellules contiennent des grains d'amidon, gros, arrondis ou pyriformes, présentant un hile, le plus souvent dans le sens longitudinal. La plupart des cellules du parenchyme cortical en sont bourrées.

c)- Tannins - Quand on traite les coupes par le réactif de BRAEMER (acéto-tungstate de sodium) un nombre assez important de cellules de l'écorce offrent un précipité jaune fauve et granuleux. La solution très diluée de perchlorure de Fer donne un résultat très positif : précipité de coloration bleu plus ou moins noirâtre. Le bichromate de potassium donne avec ces cellules à tannin des masses de couleur brun foncé. Pour obtenir ces précipités et colorations, il suffit de faire tremper des coupes très minces dans une solution diluée à 1 % et ce, pendant deux à trois minutes. On rince très légèrement à l'eau et on observe au microscope.

Avec le réactif de BRAEMER il est souvent possible de remarquer que le contenu de quelques cellules se colore en jaune pâle, par endroits. Ces cellules situées surtout dans la partie externe du parenchyme cortical contiendraient une petite quantité d'acide gallique libre.

Le réactif de YOUNG (solution de cyanure de potassium) les colore d'ailleurs très facilement en rouge. L'acide gallique libre, parait de ce fait, préexister dans la plante. Il se rencontre tantôt dans quelques rares cellules à part, mais le plus souvent dans les mêmes éléments que le tannin. Comme nous le verrons plus loin pour la tige du géranium Robertianum, il y aurait un équilibre entre le complexe tannogallique, le tannin d'une part et l'acide gallique d'autre part. Les cellules à tannin sont situées surtout dans le parenchyme cortical et dans les rayons médullaires. Elles sont en général groupées par trois, quatre ou davantage. On peut néanmoins en observer quelques unes isolées, le plus souvent dans les autres tissus.

II - ETUDE DU RHIZOME

Le rhizome du Géranium Robertianum atteint en plein développement, au maximum 1 à 1,5 centimètres de diamètre. De longueur minime, sa surface porte les cicatrices des tiges aériennes qui s'y inséraient. D'aspect noueux, de couleur brunâtre, il porte des écailles, plutôt des restes d'écailles.

Une coupe transversale met en évidence deux zones distinctes : à l'extérieur, l'écorce qui occupe du quart au tiers du rayon et la masse centrale qui en est séparée grossièrement par la zone génératrice.

1°/- L'ECORCE - A l'extérieur nous trouvons le suber composé de trois à cinq rangées de cellules rectangulaires en files radiales. Le parenchyme cortical présente à sa périphérie des cellules à parois externes peu sinueuses et séparées entre elles par des méats. Vers la partie interne ces cellules deviennent plus régulières, mais concervent toujours des parois épaisses.

2°/- CYLINDRE CENTRAL - Les faisceaux libéro-ligneux généralement au nombre de huit à dix sont séparés les uns des autres par de larges rayons médullaires. Le liber est formé de tubes criblés, de cellules annexes et du parenchyme libérien. Le bois en forme de V comprend des vaisseaux ponctués et rayés en nombre important, les plus grands se trouvent à l'extérieur. Les fibres et les cellules ligneuses alternent le plus souvent. On peut remarquer le bois primaire à l'extrémité de chacun des faisceaux ligneux ; il est constitué de vaisseaux arrondis et spiralés. La moelle est abondante et occupe la moitié du cylindre central. Le contenu cellulaire présente les caractères suivants :

présence de mâcles d'oxalate de calcium, beaucoup d'amidon, des substances tanniques et de l'acide gallique localisés surtout dans le parenchyme cortical. On ne remarque pas d'organes spéciaux secréteurs de tannin. Les cellules à tannin se réunissent en plages, nombreuses surtout, à la périphérie du parenchyme.

.°.°.°.°.°.°.°.°.°.°.°.°.°.

III - ETUDE DE LA TIGE

La tige aérienne du Géranium Robertianum mesure de 0m,20 à 0m,30, dans la plupart des cas. Dans certaines conditions d'humidité, elle croît davantage et peut atteindre jusqu'à 0m,50 et même 0m,60. Elle est, dans ce cas, peu colorée de pigment rouge, qui l'envahit lorsqu'elle pousse en sol pierreux, donc bien aéré et bénéficiant par intermittences des radiations solaires En terrains riches en humus et drainés par les eaux, la plante feuillée s'allonge beaucoup et n'a pour tout pigment que sa chlorophylle : verte, alors qu'en sol pierreux, siliceux, granitique elle est teintée uniformément du rouge anthocyanique ; bénéficiant de ces derniers facteurs, elle s'étend-

davantage, ne croissant que très peu en longueur. Cette tige porte des noeuds sur lesquels s'insèrent des feuilles longuement pétiolées. Elle est garnie d'un très grand nombre de poils. Ces poils sont surtout des poils tecteurs unicellulaires, bi ou tri cellulaires unisériés et subulés. Leur longueur varie de 0,2 à 0,4 m/m.

Un certain nombre de poils capités sont facilement distingués au microscope, les uns courts très rares sur la tige mais fréquent sur l'épiderme inférieur des feuilles, sont composés de deux ou trois cellules : une inférieure très courte, une deuxième ou deux autres plus longues et la dernière arrondie contenant un suc très riche en pigment anthocyanique. Leur longueur doit varier de 50 à 100 µ.

Les autres longs, de 0,4 à 0,6 m/m à 5 ou 6 cellules ou davantage Ces poils pluricellulaires unisériés présentent parfois des étranglements, ce qui les rapproche beaucoup de ceux de la digitale. La première cellule de base est longue, les suivantes diminuent à mesure qu'on se rapproche de la tête du poil. De nombreux stomates sont visibles sur un fragment d'épiderme monté en glycérine ; ces stomates bourrés de grains d'amidon ne possèdent pas de cellules annexes.

La tige du Géranium Robert présente extérieurement de 4 à 6 côtes saillantes, sa section transversale affecte la forme d'un pentagone ou d'un hexagone irrégulier. Au cours de son développement, la moelle se résorbe en partie, c'est pourquoi elle fait place à une lacune sur la coupe.

L'écorce est peu épaisse ; du 1/5 au 1/8 du rayon, elle entoure une partie centrale très développée. Cette écorce comprend à l'extérieur un épiderme à membrane fortement cutinisée, porteur des poils étudiés précédemment. Viennent ensuite, le plus souvent, deux rangées de cellules collenchymateuses (plus rarement une seule couche) recouvrant un parenchyme cortical peu important.

Ce parenchyme cortical est formé de trois ou quatre grosses cellules arrondies irrégulières (contrastant avec la structure régulière du collenchyme) ; allongées dans le sens tangentiel, elles présentent des méats. Les réserves amylacées, la plupart des cellules tannigènes et des mâcles d'oxalate de calcium se trouvent dans cette partie. A l'intérieur de l'écorce se distingue l'endoderme, constitué par plusieurs rangées de cellules beaucoup plus régulières.

Le Cylindre Central - Nous remarquons d'abord un :

Péricycle - très important, composé de cellules se lignifiant avec l'âge et entourant des îlots de parenchyme conjonctif en voie de lignification et qui donne au cours du développement, des fibres péricycliques à parois très épaisses. Ce péricycle formé de 2 à 3 assises de cellules peu lignifiées, assure la protection des faisceaux libéro-ligneux et la rigidité de la tige.

Les faisceaux libéro-ligneux sont isolés les uns des autres par du parenchyme conjonctif, formant les rayons médullaires dont les parois cellulaires se lignifient quelque peu avec l'âge. Ils sont en général au nombre de 10

(de huit à douze) offrant deux dimensions. Ceux des faisceaux situés en face des angles formés par les côtes de la tige sont beaucoup plus développés que les autres, qui occupent les intervalles déprimés. Ces faisceaux libéro-ligneux ovalaires sont formés de bois en croissant et de liber peu saillant. Le liber est relié au péricycle par du parenchyme en voie de lignification qui fait place par endroits, à des îlots de fibres péricycliques.

Ce liber est constitué par des tubes criblés, des cellules annexes et du parenchyme libérien.

Le bois comprend des vaisseaux ponctués et rayés, disposés en file radiale sur une sorte de croissant. Les vaisseaux les plus larges sont à l'extérieur, entre eux s'intercalent des fibres et des cellules ligneuses. Les fibres péricycliques ou plus souvent les îlots de parenchyme en voie de lignification sont à l'extérieur, en regard des grands faisceaux libero-ligneux. Le parenchyme du cylindre central de la tige aérienne est moins abondant que celui du rhizome (tige souterraine) la moelle se résorbant en partie, le plus souvent. Les cellules allongées des rayons médullaires s'unissent à de grandes cellules presque isodiamétriques qui forment la partie centrale de la moelle.

Le contenu cellulaire de la tige offre les caractères suivants :

a)- Presque pas de mâcles d'oxalate de calcium, qui se trouvent exclusivement dans la partie corticale.

b)- Des traces d'acide gallique.

c)- Les cellules à complexes tanno-gallique s'y trouvent groupées et peu différenciées vers l'extérieur de l'écorce, un peu dans le liber et tout autour des vaisseaux du bois.

d)- Présence de gouttelettes d'une substance oléo-résineuse, dans certains poils secréteurs. Nous la rencontrons en plus grande quantité dans les feuilles et leur système pileux. Il semble qu'elle soit associée partiellement aux cellules à tanin.

IV - ETUDE DE LA FEUILLE

A/- Le Pétiole

Chez les géraniacées, le pétiole présente des caractères anatomiques importants, permettant de distinguer les genres et même les espèces. Une coupe d'un pétiole de Géranium Robertianum nous met en évidence, tout d'abord à l'extérieur : l'ECORCE.

Un épiderme épais portant des poils subulés et des poils capités (les

mêmes que ceux rencontrés sur la tige et que nous rencontrons en quantité considérable à la partie inférieure du limbe).

Deux assises sous-épidermiques collenchymateuses que nous remarquons bien pour leur membrane épaisse et leur régularité.

Le parenchyme cortical vient ensuite avec quatre ou cinq couches de grandes cellules arrondies sur leur pourtour, irrégulières et espacées entre elles. Ces méats, importants renferment souvent des mâcles d'oxalate de calcium.

Le Cylindre central suivant que nous faisons la coupe à la caractéristique, à la partie médiane et à la base du pétiole, la division des faisceaux libéro-ligneux varie. A la caractéristique, nous avons quatre faisceaux en croix (symétrie bilatérale). Un gros faisceau inférieur
Un petit faisceau supérieur
Deux moyens latéraux.

Dans certaines conditions de développement, il arrive à l'observation au microscope, d'ignorer le petit faisceau supérieur tellement il est infime. C'est pourquoi dans une coupe de jeunes géraniums cueillis sur les hauteurs de CEYRAT, nous n'avons vu que trois gros faisceaux libéro-ligneux que nous avons reproduit en schéma. A la base, nous trouvons plus souvent cinq faisceaux dont deux supérieurs, petits et situés de chaque côté du plan de symétrie. Ces deux derniers se réunissent bientôt en remontant le pétiole, pour n'en former qu'un seul. Ce qui donne la disposition en croix, observée le plus souvent, de la partie médiane à la caractéristique.

Le Péricycle n'est vraiment différencié qu'au contact du liber où des éléments polyédriques, à parois minces et cellulosiques, à la caractéristique et à la base, sont légèrement lignifiés dans la partie médiane. Ces îlots de parenchyme ligneux non lignifiés prennent de la lignine en progressant dans le temps et donnent finalement des fibres péricycliques.

Chez un pétiole jeune, les îlots sub-libériens sont colorés en rose par le carmino vert. Chez un pétiole âgé, ils prennent le vert. Entre les faisceaux libéro-ligneux, les rayons médullaires se confondent avec le parenchyme général qui se prolonge au centre en un ensemble de grandes cellules dont quelques-unes renferment des mâcles d'oxalate de calcium. Peu nombreuses, les cellules tannigènes se rencontrent exclusivement dans la partie extérieure du parenchyme cortical et aux abords des vaisseaux du bois.

B/- Le Limbe

Les feuilles du Géranium Robertianum sont d'un beau vert, mais le plus souvent maculées de roux en dessus. Dans les régions pierreuses elles sont d'un rouge vineux, coloration propre à la plante entière. Ces sols acides influent sur le PH du suc de la plante directement ou indirectement par suite d'une mise en liberté moins faible d'acide gallique. Le potentiel d'hydrogène diminuant, les pigments antho-cyaniques passent du vert-bleu au rouge vineux.

Le limbe de ces feuilles est à nervures réticulées, saillantes sur la face inférieure, velues sur les deux épidermes (particulièrement l'inférieur

qui est de plus, très riche en stomates). Elles sont penni-palmatisequées à trois ou cinq lobes larges. Ces lobes sont divisés eux-mêmes en autant d'autres parties fortement dentées. Les feuilles radicales et moyennes possèdent un long pétiole, les supérieures étant presque sessiles. Une coupe transversale pratiquée dans le limbe, laisse voir un épiderme supérieur à grandes cellules, à membrane épaisse, allongées dans le sens de la surface de la feuille et irrégulièrement arrondies au-dessus des nervures.

Le tissu palissadique est formé d'une seule couche de cellules cinq à six fois plus longues que larges ; quelques unes renferment des mâcles d'oxalate de calcium et des gouttelettes d'oléorésine.

Le tissu lacumeux est constitué par des éléments très irréguliers, laissant entre eux de grandes lacunes. Certains de ces méats correspondent aux stomates très nombreux à la face inférieure de la feuille.

Le feuille de Géranium Robertianum se classe dans les hétérogènes asymétriques à cause de la structure de son limbe qui possède :

une couche de tissu palissadique vers l'épiderme supérieur et du tissu lacumeux qui se prolonge jusqu'à l'épiderme inférieur. Trois nervures principales s'offrent à nos yeux, que matérialisent sur la coupe, trois faisceaux libéro-ligneux.

Les tissus palissadiques et lacumeux sont interrompus au niveau des nervures et remplacés en haut par deux assises de cellules peu collinchymateuses et en bas, par une seule couche d'éléments grands à membrane épaisse. Chaque faisceaux libero-ligneux est entouré par un endoderme spécial de grande cellules et comprend du bois en forme de secteur circulaire, les gros vaisseaux étant vers la partie inférieure. La partie inférieure du bois est convexe et recouverte de liber. Entre le liber et l'endoderme se range un tissu de nature péricyclique à grands éléments polyédriques.

L'épiderme inférieur est formé de cellules légèrement plus petites et moins régulières que celles de l'épiderme supérieur. Ces éléments sont moins cutinisés entre les nervures, mais fortement épaissis en-dessous de celles-ci,

De très nombreux stomates sont nettement visibles surtout sur l'épiderme inférieur, ils sont de forme ovalaire aplatie ayant 20-25 sur 10 à 15. Ces stomates sont dépourvues de cellules annexes, mais reposent sur des cellules à contour excessivement sinueux. Les deux épidermes et surtout l'inférieur portent deux sortes de poils.

a)- les poils tecteurs , identiques à ceux déjà rencontrés sur la tige tantôt simple uni ou bicellulaire, tantôt allongés ou très courts.

b)- les poils glandulaires (secréteurs) de deux sortes :
les uns très courts, formés de trois ou quatre cellules, les deux premières courtes (plus larges que longues) et la troisième terminale plus grande et de forme arrondie. Cette tête est riche en anthocyane et en oléorésine.

les autres très longs, formés de cinq, six voire huit cellules unisériées, la cellule basillaire est très longue, les autres diminuent de longueur et aboutissent à la tête ronde et remplie d'un produit de sécrétion.

Beaucoup de ces derniers poils présentent des étranglements analogues à ceux rencontrés chez la feuille de digitale.

Les feuilles de Géranium Robertianum renferment :

1- quelques rares cristaux d'oxalate de calcium,
2- des substances tannoïdes en faible quantité, localisées surtout dans le tissu lacuneux et dans la portion libérienne des faisceaux.
3- des gouttelettes d'oléorésine observables grâce à leur réfringence et situées exclusivement dans la zone de tissu palissadique.

V - ETUDE DU PEDONCULE FLORAL

Le pédoncule floral joue un rôle important dans la classification des géraniacées en genres et en espèces. L'étude se fait à l'épanouissement de la fleur. Pendant la maturation des fruits, il se produit de nombreuses modifications (études de J. PITTARD) = collenchymatisation de l'assise sous-épidermique. Lignification et épaississement du péricycle.

Les genres Géranium et Erodium sont caractérisés par la faible épaisseur de l'anneau péricycle et le nombre réduit de faisceaux libéro-ligneux = quatre, cinq ou six.

Le genre Monsonia possède un péricycle très épais, comprenant généralement quatre assises de cellules.

Le genre Pelargonium qui possède une fleur zygomorphe (le pétale postérieur est soudé au pédoncule floral) offre un grand nombre de faisceaux libéro-ligneux (de six à onze, le plus souvent 7 à 8).

Le pédoncule floral joue, comme nous pouvons le voir, un rôle important dans la subdivision de la feuille en genres et en espèces. Une coupe de pédoncule floral chez le géranium Robert nous met en évidence :

un épiderme formé de grandes cellules irrégulières à membrane très épaisse et pourvu de poils ;

une assise sous-épidermique collenchymateuse dont les cellules disposées régulièrement ont les mêmes dimensions que celles de l'épiderme.

le parenchyme cortical se prolonge par quatre couches de grandes cellules arrondies : l'épaisseur de ce parenchyme est du 1/3 à la 1/2 du rayon de l'organe.

le cylindre central est limité à l'extérieur par un péricycle, c'est un anneau cellulosique de deux séries de cellules.

les faisceaux libéro-ligneux, de forme ovalaire, sont le plus souvent au nombre de cinq, dont deux supérieurs provenant d'un seul et même organe par dédoublement.

On en compte quelques fois quatre par suite du manque de scission dans le fonctionnement de l'assise génératrice. Ils sont séparés les uns des autres par des rayons médullaires constitués par de gros éléments arrondis. C'est un tissu parenchymateux qui se prolonge et forme à l'intérieur, la moelle.

Nous trouvons dans une de ces coupes, quelques mâcles d'oxalate de calcium localisés dans le parenchyme cortical et près des vaisseaux du bois. Les cellules tannigènes sont en nombre réduit et se situent toutes dans l'écorce de la plante.

.°.°.°.°.°.°.°.

En résumé, le Géranium Robertianum se range d'après ses caractères botaniques, parmi les plantes présentant la structure normale des angiospermes Dicotylédones.

Ses pouvoirs astringents et antiseptiques furent déjà mis à l'essai par certains thérapeutes ; ils sont dûs à la présence en quelques uns de ses éléments cellulaires.

- D'un complexe gallotannique ou oléorésino-gallotannique

Il y a équilibre entre ces substances dans les tissus de la plante. Cet équilibre variable est en fonction de la nature du sol, des conditions de végétation qui contribuent à la modification du PH. du suc cellulaire, selon que telle ou telle quantité d'acide gallique est libérée, ou par simple infiltration de l'acidité du terrain dans des conditions plus ou moins favorables.

Nous allons, dans la partie chimique de notre thèse, faire :

1/- l'analyse immédiate de Géranium Robert de régions différentes de France

2/- l'étude des sucres de ces mêmes Géraniums et leur variation durant les saisons de l'année ;

3/- les tannins ou plus exactement le complexe tannique et l'acide gallique et leur variation suivant la nature du sol et le climat.

Partant de Géraniums de régions très différentes, nos résultats quantitatifs varieront quelque peu. Nous ferons des moyennes et mettrons en évidence la valeur thérapeutique du Géranium Robertianum de France et ses rapports directs avec la teneur en tannin et acide gallique.

.°.

DEUXIEME PARTIE

E T U D E C H I M I Q U E

L'étude botanique nous a permis de constater que le pourcentage des principes actifs : tannins et acide gallique est plus élevé dans la racine et le rhizome que dans la plante feuillée.

Ses racines étant infimes et les rhizomes peu développés, nous avons avantage, vue l'abondance du Géranium Robertianum, à utiliser la plante entière.

L'analyse immédiate est faite sur de la poudre de la plante entière de divers Géraniums Robert. C'est pourquoi nos résultats sont d'ordre général pour l'espèce étudiée.

.°.°.°.°.°.°.°.°.°.°.°.°.

Chapitre Premier

ANALYSE IMMEDIATE DU GERANIUM ROBERTIANUM

La méthode utilisée est celle de DRAGENDORFF (analyse chimique des végétaux = traduction française par SCHLAGENHAUFFEN, 1885, Paris) basée sur l'épuisement successif des végétaux par des dissolvants variés. Les véhicules employés sont dans l'ordre :

l'éther de pétrole	Eau distillée
éther absolu	lessive de soude à 2 %
alcool absolu	acide chlorhydrique à 1 %
	eau chlorée

Les résultats donnés sont surtout d'ordre qualitatif. Seuls les tannoïdes, l'acide gallique et les sucres ont été l'objet d'une analyse quantitative.

I - MATIERES SOLUBLES DANS L'ETHER DE PETROLE

La plante feuillée entière a été désséchée à une basse température et pulvérisée. Dix grammes de cette poudre ont été mis à macérer dans 100 cm3

d'éther de pétrole pur ; ce mélange agité plusieurs fois par jour est déplacé lentement au bout de trois jours. La solution obtenue est incolore. L'évaporation de dix (10 cc.) de cette solution à l'air libre dans un verre de bohème taré, ne laisse aucun résidu. Donc pas de matières grasses . Ce résultat est conforme à l'étude botanique ; l'orcanette acétique ne donnant aucun résultat sur les coupes étudiées (pour l'acide osmique : idem).

II - MATIERES SOLUBLES DANS L'ETHER ABSOLU

Le résidu du traitement par l'éther de pétrole, après lavage sur un filtre est mis à macérer pendant huit jours avec 500 cc. d'éther sulfurique anhydre et traité par lixiviation. La solution obtenue est jaune rouge, possède une fluorescence verdâtre dûe à la présence de chlorophylle, en petite quantité. Cette solution évaporée à température ambiante, est terminée sous une cloche à acide sulfurique. Pesées :

55 gr. = becher vide	+ 0,370 gr.
55 gr. = becher et résidu d'évaporation	+ 0,325 gr.
	0,045 gr.

Le résidu est 45 milligrammes pour 10 grammes de poudre.
= 450 milligrammes = 0,45 gr. %.

Il y a ≠ 0,45 % de matières solubles dans l'éther absolu. D'autres essais sur des Géraniums de régions différentes nous donnèrent :

0,36 gr. % - 0,52 gr. % - 0,40 gr. % - 0,61 gr. % - 0,33 gr. %

(la moyenne est de ≠ 0,45 % grammes.)

Une partie de ce résidu traitée par l'acide sulfurique au centième, puis dissoute dans un peu d'eau, a été soumise à l'action des réactifs généraux des alcaloïdes = FROEDE, VALSER, ERDMANN, SONNENSCHEIN et n'a pas donné de précipité. Il n'y a pas trace d'alcaloïdes dans la partie soluble dans l'éther anhydre. Une autre partie du résidu a été traitée par de l'eau distillée bouillante qui en dissout presque la moitié.

La solution précipite en bleu violacé par le perchlorure de Fer et en blanc grisâtre par l'émétique ; elle ne précipite pas la gélatine salée, ni les sels organiques, ni les protosels de Fer. Additionnée d'une solution de cyanure de potassium, le mélange se colore en rouge par agitation. La coloration rouge disparait au repos et reparait plusieurs fois de suite par agitation. Le cyanure de potassium n'agit que par son alcalinité, puisque cette réaction marche aussi bien avec une solution de bicarbonate de soude ou d'arséniate de soude. Une partie de la solution (résidu repris par eau bouillante) évaporée et séchée laisse un résidu très peu soluble dans l'eau froide (130 parties).

très soluble dans l'eau bouillante 3 %
très soluble dans l'alcool à 90° à froid 3 %
assez soluble dans l'éther ..... 40 parties.

Une goutte de cette solution éthérée laisse par évaporation spontanée sur un verre de montre, de longues aiguilles soyeuses plus ou moins jaunâtres suivant la pureté. Ces cristaux présentent toutes les caractéristiques de l'acide gallique, notamment le même point de fusion. Pour le dosage de l'acide gallique, nous avons employé deux méthodes : 1°- par pesées - 2°- par la volumétrie.

1°/- Par pesées - Nous avons fait dissoudre l'acide gallique dans de l'eau bouillante, puis évaporer celle-ci dans un becher.

55 gr. = becher vide . . . . . + 0,370 gr.
55 gr. = becher + acide gallique . . . . . + 0,357 gr.
l'acide gallique pour 10 gr. de plante = + 0,013

Acide gallique % = 0,130 gr. %

2°/- Par volumétrie - voir le dosage de l'acide gallique (troisième chapitre, de la Deuxième Partie).

La partie de l'extrait, par l'éther anhydre, insoluble dans l'eau bouillante, séchée, a été traité par l'alcool absolu. La solution obtenue est de couleur jaunâtre ; par évaporation, elle laisse un résidu amorphe, jaune-brun. Ce résidu a les propriétés suivantes :

il verdit par l'acide acétique - sa couleur fonce par l'acide sulfurique - est soluble dans l'éther, la benzène et le chloroforme - sa solution alcoolique ne précipite pas par l'amoniaque, ni par la gélatine - donne un précipité vert noirâtre par le perchlorure de Fer - précipite par l'acétate de plomb - se colore en rouge par l'orcanette acétique et en bleu violacé par l'addition d'une solution de fuchsine.

Ce résidu est constitué en majeure partie, par des résines provenant d'oléorésine ou d'un complexe oléorésino-gallo-tannique.

La part de ces résines serait de 0,45 - 0,130 = 0,32 gr. % .

III - MATIERES SOLUBLES DANS L'ALCOOL ABSOLU

Nous avons lavé plusieurs fois le résidu du traitement à l'éther anhydre, puis mis à macérer avec 250 cc. d'alcool absolu. Nous avons agité le mélange plusieurs fois par jour et au bout d'une semaine, nous avons filtré. Le liquide évaporé au bain-marie dans une capsule tarée et portée à 110° dans une étuve, jusqu'à poids constant a donné le résultat suivant :

Pesées : 55 gr. = becher vide + 0,420 gr
55 gr. = becher + subst. extr. + 0,005 gr.
0,415 gr.

Le poids des substances extraites par l'alcool absolu pour 10 grammes de poudre de Géranium Robert est de 0,415 gr.
% de matières solubles dans l'alcool absolu = 4,1 % grammes.

D'autres essais nous ont donné :

4,6 % gr. . . . . 3,65 %
3,8 % gr. . . . . 4,45 %
4 % gr. . . . . 4,20 %

La moyenne est de 4 gr. %

Nous pouvons conclure que le poids des matières solubles dans l'alcool absolu varie de 3,5 gr. à 5 grammes, suivant les régions de la France.

Cet extrait est âpre au goût et d'aspect rougeâtre. Il se dissout incomplètement dans l'eau bouillante. La solution est rougeâtre et précipite en bleu-noir par FeCl3, en blanc par l'émétique, en gris par la gélatine et en brun rougeâtre par l'acétate neutre de plomb.

Ce sont les propriétés du tanin qui s'y trouve dissous . Une autre partie de cette solution rougeâtre est traitée par un sel de plomb -(acétate neutre, par exemple), puis filtrée. Le plomb en excés est précipité par une solution de sulfate de sodium. Le dernier filtrat réduit Fehling surtout à chaud, d'où présence d'un sucre réducteur.

La partie de l'extrait alcoolique, insoluble dans l'eau est solubilisée en partie par de l'eau ammoniacale à 5 %. Nous obtenons une solution rouge et un dépôt R que nous recueillons sur un filtre. L'évaporation de la solution rouge ammoniacale laisse un dépôt insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool. C'est un rouge phlobaphénique connu sous le nom vulgaire de rouge de géranium et provenant de la dissociation du complexe oléo-résino-gallotannique. La partie R insoluble dans l'ammoniaque et soluble dans l'alcool a les propriétés d'une résine ; elle ne donne aucun précipité avec les réactifs généraux des alcaloïdes.

IV - MATIERES SOLUBLES DANS L'EAU DISTILLEE

Le résidu du traitement par l'alcool absolu a été desséché à douce température 50° et mis dans un lixiviateur. Nous avons laissé macérer dans 500 cc d'eau distillée. Au bout de trois jours, nous avons réglé l'écoulement pour qu'il soit lent. Nous avons ajouté de l'eau distillée et recueilli le produit du lixiviateur jusqu'à ce qu'il fut incolore. Il nous a fallu plus de 400 cc de véhicule pour remplir cette condition. Nous avons continué l'opération pour recueillir un produit de lixiviation d'un volume de 500 cc.

a)- Essais pratiqués sur le lixiviat -

1°/- Une portion de 20 cc de cette solution a été acidifiée par SO^4H^2 à 2 %. Les réactifs généraux des alcaloïdes ne donnèrent lieu à aucun précipité : pas d'alcaloïdes

2°/- Une autre portion de 20 cc traitée par les réactifs des tannins (FeCl3 - Cr2O7K2 etc;..) indique la présence d'une de ces substances, d'où Tannins.

3°/- Une autre partie déféquée par une solution d'acétate neutre de plomb. Nous filtrons et ajoutons un peu d'une solution de SO4H2 ou de SO4Na2 pour éliminer le Plomb en excés. Nous filtrons de nouveau pour obtenir un Fehling très positif

Fehling +
Causse Bonans +
Bertrand +

d'où présence d'une matière sucrée.

4°/- Une nouvelle partie de la solution (20 cc) est mélangée avec 40 cc d'alcool absolu. Nous laissons 48 heures en contact à une température basse de 8 à 10°. Un précipité floconneux brun jaunâtre s'est formé, qu'on lave plusieurs fois à l'alcool à 80°. Ce précipité est très soluble dans l'eau froide (sans résidu). Sa solution aqueuse ne précipite pas par le perchlorure de Fer ni par une solution saturée de borate de soude.

Elle ne réduit pas Fehling après hydrolyse en milieu SO^4H^2 très dilué et donne un précipité caséeux avec l'acétate neutre de Plomb.
Ces réactions sont celles d'une matière pectique.

5°/- Une portion de 20 cc de solution, additionnée de quelques gouttes d'acide acétique ne donne rien, après chauffage jusqu'à l'ébullition. Il n'y a pas davantage de précipité, en ajoutant trois à quatre gouttes d'acide azotique. Il n'y a pas d'albumine végétale.

6°/- Une dernière portion traitée par le double de son poids d'alcool à 95° : après avoir filtré, nous ajoutons une quantité suffisante de Magnésie calcinée. Nous distillons. Le distillat n'est pas alcalin et ne possède pas l'odeur d'ammoniaque que nous recherchons.

Réactif de Nessler = rien. Bichlorure de Pt = rien.

Il n'y a pas de sels ammoniacaux.

b)- Pesées et dosages % . -

Nous sommes partis de 100 cc de solution que nous avons mis à évaporer dans un becher (opération conduite dans l'étuve).

74 gr. = becher + résidu + 1,535 gr. de l'évaporation
73 gr. = becher vide.... + 0,975 gr.

74 gr. - 1,535 = 72 gr. 465
73 gr. - 0,975 = 72 gr. 025

0 gr. 440

100 cc. de solution contiennent 0 gr. 440
500 cc. de solution contiennent 2 gr. 200

c'est à dire que 10 gr. de poudre de Géranium = 2,20 gr. , ce qui donne 22 % gr. de matières extrayables par l'eau distillée.

D'autres essais nous ont donné :

24 % . . . . 22,5 %
19,5 % . . . 23,0 % La moyenne est de 22 %
20 % . . . 21,7 %

Nous pouvons conclure que le pourcentage de matières solubles dans l'eau distillée, est pour le Géranium Robertianum, suivant les régions de la France de 20 à 25 % .

V - MATIERES SOLUBLES DANS LA LESSIVE DE SOUDE

Le résidu du traitement par l'eau distillée a été mis à macérer avec 500 cc de lessive de soude à 5 % . Au bout de trois jours de contact, nous avons lixivié jusqu'à ce que le liquide qui s'écoule soit incolore. Après un déplacement très lent, nous avons recueilli 700 cc de liquide.

a)- Essais -

Une partie de cette solution additionnée d'un peu d'acide acétique et de plusieurs fois son volume d'alcool à 90° est laissée en repos une journée dans un endroit frais. Un précipité brunâtre s'est déposé. Nous l'avons lavé plusieurs fois à de l'alcool faible. Ce précipité est soluble dans l'eau chaude. L'acétate neutre de plomb précipite cette solution - l'acide picrique - le férocyanure de potassium - et l'acide acétique aussi. Le perchlorure de Fer donne un précipité jaune. Une solution de borate de soude ne donne rien.

Ces réactions sont celles de matières pectiques . Nous l'avons confirmé par hydrolyse : après action de l'alcool à 90° et de l'acide acétique et séparation du précipité obtenu, nous avons filtré. Le filtrat est évaporé à sec au bain-marie. Le résidu se dissout, pour la majeure partie, dans l'eau distillée. La solution est précipitée par

la gélatine (en blanc)
l'acétate neutre de plomb (jaune sale)

Elle précipite en bleu-noir par le perchlorure de Fer.

Ce sont les réactions des Tannins. L'infime partie insoluble dans l'eau distillée ordinaire est dissoute dans de l'eau ammoniacale à 2 ou 3 % et présente les propriétés

des phlobaphènes ou rouge de tannin.

b)- Pesées et Dosages % =

100 cc. du lixiviat sont évaporés au bain-marie, puis à l'étuve à T° supérieure à 105° jusqu'à poids constant.

55 gr. = becher vide sec + 0,390 gr.
55 gr. = becher + résidu + 0,170 gr.
0,220

il y a 0,22 grammes de substances dissoutes par l'eau soudée à 5% pour 100 cc. Il y a 700 cc. en tout.

10 grammes de Poudre de Géranium Robert contiennent 0,22 x 7 = 1,54 gr. de substances. Extrayable par l'eau alcaline. Résultat = 15,4 % .

D'autres essais nous ont donné :

17,3 %	grammes	15 %	La moyenne est de # 15 %
13,8 %	"	16,3 %	
14,5 %	"	13,3 %	

Nous pouvons déduire de ces essais, que le pourcentage de matières solubles dans l'eau soudée à 5 % varie pour le Géranium Robertianum suivant les différentes régions de la France, de 13 à 18 % grammes. Le chiffre moyen est 15 % grammes.

VI - MATIERES SOLUBLES DANS L'EAU ACIDE A 2 %

Le résidu du traitement par la lessive de soude a été lavé plusieurs fois. Nous procèdons à la préparation d'empois d'amidon. Nous faisons bouillir le résidu dans 100 cc. d'eau. Puis à la température de 45 - 50° , nous liquéfions l'empois d'amidon formé, en y ajoutant une pincée de Diastase.

Après cette opération, nous faisons bouillir le filtrat avec un peu d'acide chlorhydrique et nous dosons le glucose formé. Différents essais nous donnent des pourcentages en amidon variant de 1,5 gr. à 2,5 grammes. Le précipité est solubilisé à chaud pendant une durée de 1 heure, après une macération de 12 heures dans une solution d'acide chlorhydrique à 2 %. La recherche des alcaloïdes dans ce liquide est négative. Le volume de la solution obtenue est de 285 cc.

Nous prenons 25 cc. de cette solution que nous neutralisons à l'aide d'un peu d'ammoniaque, puis nous ajoutons de deux à trois fois son volume d'alcool à 90°. Le précipité formé est recueilli sur filtre et lavé plusieurs fois avec de l'alcool faible. Les 3/4 de ce précipité sont constitués par de l'oxalate de calcium, le reste étant formé de paraffines provenant de la désintégration de substances essentielles.

Pesées -

0,50 gr. = filtre nu sec + 0,085 gr.
0,50 gr. = filtre + précipité sec + 0,060 gr.

Le poids du précipité sec après lavage à l'alcool faible est de 0,025 Ceci pour 25 cc. de solution et pour 285 cc. de solution : $\frac{0,025 \times 285}{25} = 0,285$ ce qui correspond à 10 gr. de poudre.

Il y a 2,85 gr. % de matières solubles dans l'eau acide à 2 %. D'autres essais nous donnèrent des résultats du même ordre :

2,6 %	grammes	2,55 %	La moyenne est de 2,6 gr. %
3,05 %	"	2,3 %	
2,4 %	"	2,7 %	

Pour connaitre la proportion des paraffines, il suffit de calciner le précipité

$$\underset{123}{C^2O^4Ca} \longrightarrow CO^{2\uparrow} + CO^{\uparrow} + \underset{56}{CaO}$$

Le résidu de la calcination est constitué par de la chaux, les matières organiques ayant été détruites.

15,5 gr. = récipient vide sec + 0,060
15,5 gr. = récipient + cendres + 0,051
Le poids des cendres est de 0,009 = 9 milligrammes ceci pour 25 cc. de solution.

Les 285 cc de solution = 10 gr. de poudre → $\frac{0,009 \times 285}{25} = 0,100$ gr. Ce qui fait 1 gr. de CaO pour 100 gr. de poudre de géranium Robertianum.

Et en oxalate de calcium : $\frac{1 \times 128}{56}$ 2,3 gr. %

Chez cet échantillon de Géranium Robert, les paraffines se montent à 2,8 - 2,3 0,5 gr. % - D'autres essais nous donnèrent :

0,45 gramme %	0,4 %	La moyenne est de 0,45 %
0,6 " %	0,37 %	
0,32 " %	0,52 %	

Cette étude nous permet de conclure que, chez les Géraniums Robertianum des diverses régions de France, la teneur en principes solubles dans l'eau acide à 2 % varie de deux grammes à trois grammes pour 100 grammes de poudre.

Dont = 1,5 gr. à 2,5 gr. d'oxalate de Ca
et 0,3 gr. à 0,6 gr. % de paraffines .

VII - MATIERES SOLUBLES DANS L'EAU CHLOREE

Le résidu du traitement par l'eau acide à 2 % a été séché jusqu'à poids constant et pesé dans l'ampoule à décantation. Nous avons fait macérer pendant une semaine dans de l'eau chlorée fraiche en ayant soin de renouveler le véhicule tous les jours. Le déplacement se fait très doucement après réglage du robinet de l'ampoule.

Nous obtenons un résidu jaune paille que nous lavons avec une solution basique à 5 % (KOH ou Na OH) jusqu'à ce que le liquide s'écoulant soit incolore. Nous lavons ensuite à l'eau distillée, afin d'enlever toute alcalinité. Nous avons par la suite, séché et pesé le résidu : la perte de poids est représentée par les quantités de cutine, subérine et lignine contenues dans 10 grammes de poudre de Géranium.

Poids de l'appareil + résidu lavé et sèché	=	187,400 gr.
Poids de l'appareil + résidu lavé et sèché après action de l'eau chlorée	=	185,595 gr.
		001,805 gr.
Poids de substances extraites pour 10 grammes de poudre	=	1,8 gr.

Ce qui nous donne 18 grammes % de poudre de Géranium Robert. D'autres essais nous donnèrent :

19,5 gr. %	15,6 % gr.	
18,4 gr. %	18,7 % gr	La moyenne est
17,2 gr. %	17,8 % gr	de 17,8 % #18 % gr.

Nous pouvons conclure que la quantité de substances solubles dans l'eau chlorée, à partir de la poudre des Géraniums Robertianum des diverses régions de France, varie de 15 à 20 gr. % et comprend essentiellement de la cutine , de la subérine et de la lignine.

Le Mesophylle - Le résidu du traitement à l'eau chlorée a été pulvérisé et mis en contact d'un mélange de NO^3H (d= 1,18) et de ClO^3K. Nous laissons l'oxydation s'opérer pendant 5 jours. Au bout de ce temps, nous lavons à l'eau distillée. Nous filtrons et lavons le résidu à l'eau ammoniacale à 5 % jusqu'à ce que le liquide s'écoulant ne soit plus acide, nous terminons par un lavage à l'éther.

(1)- Poids de l'appareil de décantation + résidu de l'action de l'eau chlorée . . . . . 185,595 gr

(2)- Poids de l'appareil de décantation + résidu oxydé par NO3H + ClO3K . . . . . 184,645 gr

Il y a 0,95 gr. de mésophylle pour 10 gr. de poudre. Ce qui fait 9,5 gr. % .

D'autres essais nous donnèrent :

8 % gr.	8,8 %
8,4 % gr.	9,3 %
9,7 % gr.	9 %

Cellulose :

Nous avons calciné le résidu, nous avons obtenu des cendres riches en silice. La cellulose s'obtient par différence entre le poids du résidu primitif et du résidu après calcination.

Pesées :

74,800 gr. = becher sec + résidu + 0,050
73,00 gr. = becher vide sec + 0,375

74,750 gr. = becher sec + résidu
72,625 gr. = becher vide sec
2,125

Il y a 2,1 gr. de cellulose pour 10 gr. de poudre de géraniums, ce qui donne 21,2 % ou ≠ 21 % .

Silice :

Pesées : 73 gr. = becher vide sec + 0,375 gr.
72,600 = becher sec + cendres + 0,065 gr.

72,625 gr. = becher vide sec
72,535 gr. = becher vide sec + cendres
0,080 gr.

Le poids des cendres est constitué par de la silice qui s'élève à 0,08 pour 10 gr. de poudre = 0,80 % gr. de poudre.

D'autres essais nous donnèrent :

Cellulose	Silice	Cellulose	Silice
24,9 %	0,95 %	23,8 %	0,89 %
20,2 %	0,74 %	22,3 %	0,82 %
23,1 %	0,85 %	21,8 %	0,76 %

Nous concluons que chez les Géraniums Robertianum des diverses régions de France, la teneur en mésophylle varie de 8 à 10 gr. % . La teneur en Cellulose varie de 20 à 25 % gr. et la teneur en silice varie de 0,8 à 1 % gr. pour 100 grammes de poudre.

VII - EAU - CENDRES

MATIERES MINERALES

1°/- EAU -

a)- Géranium Robertianum frais - Nous avons d'abord opéré sur une petite quantité de plantes fraiches cueillies sur les collines avoisinant CEYRAT près CLERMONT-FERRAND (Puy-de-Dôme). Nous opérons les pesées dans un creuset et nous soumettons à la température de l'étuve jusqu'à poids constant.

Pesées : 10 gr. = Creuset vide sec . . . . . + 1,725 gr.
14,100 = Creuset sec + plantes fraiches . . + 0,070 gr.
10 gr. = Creuset + plantes après 3 heures d'étuve (poids constant). . . . . + 0,500 gr.

Poids de plantes fraiches utilisées : 14,030 - 8,275 = 5,755 gr.
Poids de ces plantes déshydratées : 9,500 - 8,275 = 1,225 gr.
Quantité d'eau dans 5,755 gr. de plantes fraiches : 5.755 - 1,225 = 4,530 gr.

et pour 100grammes de plantes fraiches : $\frac{4,530 \times 100}{5,755} = 78\ \%$

H20 = 78 % .

D'autres essais pratiqués sur des Géraniums Robertianum de diverses régions nous donnèrent :

75 %	73,5 %	La moyenne est de 77 %
72 %	76 %	
82 %	80,5 %	
80 %	74,5 %	
76,5 %	81,5 %	

La plante feuillée entière fraiche a une teneur en eau variant de 70 % à un peu plus de 80 % . Ces mêmes essais furent opérés séparément :

sur des racines, des tiges et des feuilles de différents Géraniums Robert fraichement cueillis. La teneur en eau varie pour

les racines	de 65 gr. % à 72 gr. %
les tiges	de 75 gr. % à 80 gr. %
les feuilles	de 80 gr. % à 85 gr. %

b)- Poudre de Géranium Robertianum cueillis sur les collines de CEYRAT -

Une certaine quantité de poudre est soumise à l'étuve jusqu'à poids constant.

Pesées : 11 gr. = creuset sec + poudre de plantes + 0,850 gr.
10 gr. = creuset vide sec . . . . . + 1,650 gr.
11 gr. = creuset + poudre de plantes après passage à l'étuve + 0,950 gr.

Quantité de poudre de plantes utilisée : 10 gr.150 - 8 gr.350 = 1,80 grammes
Poids de la poudre déshydratée : 10 gr.050 - 8 gr.350 = 1,70 grammes
Eau pour 100 gr. de poudre = $\frac{0,10 \times 100}{1,80} = 5,5\ \%$ H20 % 5,5 % .

D'autres essais nous donnèrent :

9,5 %	7,3 %	La moyenne# est de 7 gr. % eau
5,2 %	5 %	
8,5 %	6,2 %	
7,6 %	8,7 %	
6,5 %	7,2 %	

La teneur en eau de la poudre de Géranium Robert varie selon les conditions de préparation et les régions , de 5 à 10 % gr.

2°/- CENDRES -

a)- Géranium Robertianum Frais - Nous avons opéré sur les mêmes prises que pour la détermination de la teneur en eau. La dessication a été suivie par la calcination jusqu'à obtention de cendres de couleur blanc-crème.

Pesées : 14,300 gr. = Creuset plein + 0,025 gr.
10 gr. = Creuset vide + 0,825 gr.
10 gr. = Creuset + cendres + 0,700 gr.

Poids des cendres : 9,300 gr. - 9,175 = 0,125 gr. fournies par :
14,275 gr. - 9,175 = 5,100 gr.

Cendres pour 100 grammes de plantes = $\frac{0,125 \times 100}{5,100}$ = 2,5 %

D'autres essais nous donnèrent :

2,1 %	2,45 %	1,85 %	2,3 %	La moyenne est de 2,2 % gr.
2,65 %	2,35 %	2 %	1,8 %	
2,8 %	1,9 %			

b)- Poudre de Géranium Robertianum - Les pesées suivantes furent faites avec de la poudre de Géranium Robert cueillis en Novembre 1943, sur les collines de CEYRAT et à ROYAT (Parc Bargoin)

11 gr. = creuset + poudre plante + 0,850 gr.
10 gr. = creuset vide + 1,650 gr.
10 gr. = creuset + cendres + 1,505 gr.

Quantité de cendres : 8,495 - 8,350 = 0,145 gr. provenant de 10,150 gr. - 8,350 gr. = 1,80 gr. de poudre. Cendre % = $\frac{0,145 \times 100}{1,80}$ # 6 gr.%

D'autres essais nous donnèrent :

8,8 %	7,9 %	La moyenne est de # 8 gr. %.
8,2 %	8,3 %	
7,6 %	7,75 %	
7,3 %	8,7 %	
8,5 %	7,85 %	

Nous pouvons conclure que dans les diverses régions de France le Géranium Robert donne des cendres variant de 2 gr. à 2,5 gr.%pour la plante fraîche, et de 7,5 gr. à 8,5 gr.%pour la poudre.

3°/- MATIERES MINERALES

L'analyse qualitative des cendres, effectuée d'après les méthodes habituelles, nous a permis de constater la présence :
a)- des acides carbonique, silicique, phosphorique, chlorhydrique et nitrique.
b)- du calcium, du potassium et du sodium. -
et nous a révélé la présence des éléments : Fer et Manganèse.

4°/- ALCALINITE des CENDRES -

L'alcalinité des cendres du Géranium Robertianum est due au potassium, au sodium, au calcium contenu dans les tissus de la plante.

Nous l'exprimerons en carbonate de potassium par rapport à un gramme de cendres.

Mode opératoire - Nous dissolvons une pincée de cendres de poids p = 0,090 gr dans de l'eau distillée. Nous chauffons un quart d'heure pour facilitér l'opération, nous filtrons et nous dosons l'alcalinité du filtrat à l'aide d'une solution décinormale d'acide sulfurique en présence d'hélianthine.

Résultats : Il faut 11 cc,5 de SO^4H^2N / 10 pour amener la coloration au rose persistant.

Il faut de 0 cc,8 à 1 cc de NaOH N / 10 (excès) pour ramener la coloration au jaune. Volume d'acide sulfurique N/10 nécessaire pour neutralier le filtrat = 11 cc,25 - 0 cc,90 = 10 cc,3 de SO4H2 N/10 - ceci pour 0,090 de cendres.

Pour un gramme de cendres, il faut :

$$\frac{10,3 \times 1}{0,09} = 114,5 \text{ SO4H2 N/10} = 11,5 \text{ cc SO4H2 N}$$

$$SO4H2 + \underset{138 \text{ gr.}}{Co3\ K2} = So4\ K2 + Co2 + H2O$$

$$\text{Alcalinité des cendres (en Co3 K2)} = \frac{138 \times 11,5}{1000} = 1,5 \text{ gr. (Co3 K2)}$$

IX - AZOTE TOTAL - KJELDAHLISATION

MATIERES PROTEIQUES

Les matières protéiques qui sont en quantité réduite dans le Géranium Robertianum ont été dosées par le procédé de Kjeldahl - PARNASS et WAGNER.

La destruction des matières organiques portait sur 1 gramme de plantes et se fit par SO4 H2 = 5 cc. en présence des catalyseurs SO4 Cu et HgO. C'est la Kjeldahlisation. L'opération dure en général trois à quatre heures, avant que le liquide de la fiole ne devienne incolore. Ce but étant atteint, nous ajoutons dix cc. d'eau distillée, nous agitons bien et continuons par le dosage, après déplacement des sels ammoniacaux par de la soude, entrainement à la vapeur d'eau dans l'appareil de PARNASS et WAGNER. Nous avons opéré sur :

1°/- Un gramme de racines + rhizomes
2°/- Un gramme de poudre de Géranium Robertianum (plantes entières)

1°/- Racines et rhizomes = semi-secs

9 cc Na OH N/70 = 10 cc SO4 H2 N/70
25 cc Na OH N/70 = 28 cc SO4 H2 N/70

Il faut pour le virage : 1° fois 14 cc. Na OH N/70 et 2° fois 14,5 Na OH N/70

Moyenne 14,3 cc. Na OH N/70

Calcul : Quantité de SO^4H^2 N/70 nécessaire pour neutraliser l'ammoniaque dégagé : 28 cc. - 14,3 = 13 cc.7

1 cc SO4 H2 N/70 = 0,0002 N

13,7 " " " = 0,0027 N

ceci pour 1 gramme de racine et rhizome ; pour 100 gr. : 0,27 % N.

% en matières protéiques = $\frac{1,19 \times 0,27}{0,19} = 1,70$ gr. %

2°/- Poudre de la plante entière de Géranium Robertianum

Il faut pour le virage : 1° fois 18 cc,5 de Na OH N/70

2° fois 17 cc,5 de Na OH N/70

La moyenne = 18 cc. Na OH N/70 .

Calcul : Quantité de SO4 H2 N/70 nécessaire pour neutraliser l'ammoniaque déplacé : 28 cc - 18 cc = 10 cc SO4 H2 N/70

1 cc SO4 H2 N/70 = 0,0002 N

dans un gramme de poudre il y a donc 0,0002 x 10 = 0,002 N. et pour 100 grammes de poudre = 0,20 gr.N.

ce qui ferait en matières protéiques : $\frac{1,19 \times 0,20}{0,19} = 1,25$ gr%

D'autres essais nous donnèrent :

Racines + rhizomes		Poudre de plante entière	
1,95 gr. %		1,47 gr. %	
1,62 gr. %	moyenne :	1,18 gr. %	moyenne
1,5 gr. %		1,06 gr. %	
1,88 gr. %	1,75	1,4 gr. %	1,27
1,67 gr. %		1,25 gr. %	
1,80 gr. %		1,32 gr. %	

Nous pouvons conclure que le Géranium Robertianum ne contient qu'une partie infime de matières protéiques + azote minéral, variant de 1,50 à 2 g. pour les racines et rhizomes déshydratés des différentes régions de la France, et de 1 gr. à 1,50 gr. pour la plante feuillée, en poudre.

Ces résultats sont en parfait accord avec les réactions spécifiques des alcaloïdes qui conduisent à un résultat négatif.

X.- RECHERCHE DES ALCALOIDES.

La faible teneur en Azote et matières protéiques du Géranium Robertianum implique l'absence d'alcaloïdes dans cette plante.

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons fait des essais d'extraction par la Méthode de STASS-OTTO

Technique : Cette technique est basée sur la solubilité dans l'eau et l'alcool des alcaloïdes en milieu acide (c'est à dire les sels d'alcaloïdes) et leur solubilité dans l'éther et dans le chloroforme en milieu alcalin (c'est-à-dire à l'état libre).

Nous extrayons les alcaloïdes par de l'alcool tartrique (formation de tartrate d'alcaloïdes solubles dans l'alcool). Nous faisons passer le résidu de cet alcool en solution aqueuse : nous séparons ainsi les matières grasses. Nous enlevons les glucosides possibles et les résines de ce milieu aqueux acide, par de l'éther ou du chloroforme.

Le liquide résiduel est alcalinisé et épuisé par de l'éther et du chlorofome qui dissolvent les bases alcaloïdes.

Mode opératoire.- 50 grammes de poudre de Géranium Robert sont mis à macérer dans 200 cc. d'alcool à 95° contenant 2 % d'acide tartrique. Nous laissons en contact 24 heures. Nous filtrons, évaporons l'alcool dans le vide jusqu'à consistance sirupeuse.

Ce résidu est traité par 20 cc. d'alcool tartrique; nous filtrons et concentrons par la suite.

L'extrait obtenu est épuisé à l'eau tiède à 50°, plusieurs fois de suite. Les liquides filtrés sont réunis dans une ampoule à décantation et subissent les déplacements successifs (trois fois) de 20 cc d'éther et de 20 cc de chloroforme.

Nous alcalinisons par du carbonate de soude, en présence de tournesol et traitons de nouveau par les solvants organiques.

Nous évaporons au B.M. puis à l'air libre, les 4 solutions dans lesquelles nous devons rechercher la présence d'alcaloïdes.

Deux solutions éthérées : une acide, une basique.

Deux solutions chloroformiques : une acide, une basique.

Résultats obtenus:

1°- Ether acide : Réactif de Bouchardat donne léger louche
Réactif de Bertrand donne : rien
Réactif de Dragendorff donne un précipité.

La recherche de l'azote et celle des sucres sont négatives.

2°- Chloroforme acide :

Réactifs généraux des alcaloïdes : rien
Pas d'azote (kjeldahlisation)

3°- Ether alcalin. Ne laisse, par évaporation, qu'un très faible résidu brun.
Ne précipite pas les réactifs généraux des alcaloïdes.
Ne contient pas d'azote.

4°- Chloroforme alcalin:

Ne laisse qu'un très faible résidu, par évaporation.
Pas de précipité par les réactifs généraux des alcaloïdes. Pas d'azote.
En tenant compte de sa faible teneur en azote et des résultats négatifs vis-à-vis des réactifs généraux, nous pouvons conclure à l'absence d'alcaloïdes chez le géranium Robertianum.

XI.- RECHERCHE DES HETEROSIDES.

Les glucosides sont des complexes formés par l'union d'une ou plusieurs molécules de glucose en général, ou d'autres sucres réducteurs (arabinose, rhamnose) avec des composés organiques non sucrés et très divers (aglycone).

Cet aglycone pouvant varier énormément, l'emploi de réactifs généraux est à écarter : chaque glucoside ayant des réactions propres.
L'augmentation de sucre réducteur prouve la présence d'un glucoside à la condition que l'agent hydrolysant soit spécifique (les acides minéraux sont à rejeter.)

Les diastases sont des agents hydrolysants spécifiques qui n'altèrent jamais les produits de dédoublement. C'est le principe adopté par BOURQUELOT en 1901, dans ses méthodes biochimiques.

Nous avons constaté, mais nous ne le signalons que plus loin, que le Géranium Robertianum contient des traces d'émulsine capable d'hydrolyser l'amygdaline. Il n'y a pas d'action sur la salicine. S'il existe un glucoside dans les tissus du géranium Robertianum, d'après le principe de cause à effet, il doit etre dédoublable par l'émulsine qui s'y trouve. Il peut y avoir aussi de l'émulsine sans glucoside, il incomberait au ferment un autre rôle. Il a été décelé de l'émulsine dans de nombreux végétaux dépourvus de glucoside.

Méthode de BOURQUELOT.- Nous opérons sur la plante entière fraiche, au cours de la dessication, dans le déséquilibre causé par la mort cellulaire, le ferment pourrait venir en contact du glucoside et le dédoubler. Les résultats seraient de ce fait faussés.

Nous projetons dans 200 cc. d'alcool à 95° bouillant, 100 gr. de plantes fraiches contusées. Nous ajoutons une pincée de carbonate de calcium pour neutraliser l'acide libre pouvant se trouver dans les tissus du géranium, et qui produirait un dédoublement plus ou moins partiel des glucosides ou du saccharose. Les ferments sont ainsi détruits dans la plante et leur action stoppée. Nous filtrons, puis concentrons sous pression réduite. Le résidu est repris par 50 cc. d'eau toluenée.

D'autre part, la plante contusée, épuisée à l'alcool, est séchée à 45°,50°. Nous la faisons macérer pendant 2 jours, à l'étuve 37°, dans de l'eau toluénée, nous exprimons et nous filtrons. Les deux filtrats aqueux sont réunis et concentrés au B.M. sous pression réduite, de manière à obtenir 100 cc. de liquide.
Chaque centicube de solution = 1 gramme de plante.

Cette solution est traitée par l'émulsine, afin d'y caractériser le glucoside. Auparavant, nous avons déterminé les sucres préexistant dans la drogue.

L'émulsine étant souvent accompagnée d'invertine qui dédouble le saccharose, il convient, pour éviter cette erreur, de précéder le traitement à l'émulsine d'un traitement à l'invertine.

Résultats obtenus au polarimètre.

- Rotation initiale ..... + 5'
- Rotation après action de l'invertine au bout de 4 jours de séjour à l'étuve à 37° - 6'
- Rotation après action de l'émulsine au bout de 4 jours de séjour à l'étuve à 37° - 6'

Conclusion : Le Géranium Robertianum, tout en renfermant des traces d'émulsine, ne contient pas de glucoside dédoublable par ce ferment. Nous l'avons vérifié par action sur la liqueur de Fehling.

- CHAPITRE DEUXIEME -

COMPOSITION GLUCIDIQUE DU GERANIUM ROBERTIANUM ET DOSAGE DE CES SUCRES

1°- ETUDE QUALITATIVE.

2°- ETUDE QUANTITATIVE.

3°- VARIATIONS DES GLUCIDES AU COURS DE LA VEGETATION ANNUELLE.

1°- ETUDE QUALITATIVE

Avant de doser les sucres existant dans le Géranium Robertianum, nous avons cherché à déterminer leur nature. Dans ce but, nous avons fait macérer 50 grammes de plantes entières d'un mélange de Géraniums provenant de :

CEYRAT (collines environnantes)
ROYAT : Parc Bargoin
MONT-DORE (Puy-de-Dôme)
CHAMBON sur VOUEIZE (Creuse)
LANGEAC (Haute-Loire)
CHEZ BARRIOUX, BORT L'ETANG (P.d.D.)
BANNALEC (Finistère)
LAIGLE (Orne)
LA HAYE st.SYLVESTRE (Eure)
LOURDES (Htes Pyrénées)
PAU (Basses-Pyrénées).

avec une quantité suffisante d'eau distillée, pendant deux jours à l'étuve à 50°, en ayant soin d'agiter très souvent. Nous avons continué par une décoction de deux heures, filtré et lavé le résidu avec de l'eau afin d'entrainer le plus de sucre possible. Nous avons utilisé, tantôt la plante fraiche stabilisée aux vapeurs d'alcool, tantôt la plante fraiche après action de l'invertine et de l'émulsine, tantôt la poudre totale de Géranium.

Le tannin et l'acide gallique sont susceptibles de gêner l'action des ferments et de modifier les résultats concernant les sucres. Il convient d'éliminer ces substances par défécation à l'aide de sous-acétate de plomb (extrait de Saturne).

L'excès de plomb est éliminé par un courant lent et prolongé d'hydrogène sulfuré. Après avoir filtré, nous chassons l'excès d'hydrogène sulfuré par un courant de gaz carbonique pendant une demi-heure, en maintenant une douce chaleur au bain-marie.

Le liquide est concentré par distillation dans le vide à une température inférieure à 40°. Nous éliminons les dernières traces d'acide acétique par addition à plusieurs reprises au cours de la concentration, de petites quantités d'alcool. Le résidu repris par de l'eau distillée toluénée donne une solution jaunâtre; pour l'examen au polarimètre et les réactions par coloration, il nous faut décolorer par du noir animal, en raison de 0,50 gr pour 100 cc. de liquide. Nous laissons en contact une dizaine d'heures pendans lesquelles nous agitons de temps en temps, puis nous filtrons.

Sur le filtrat incolore et sur une partie que l'on évapore à siccité, nous allons effectuer les recherches qualitatives suivantes :

1°- sucres réducteurs : 4°- aldoses
2°- pentoses et hexoses 5°- glucose
3°- cétoses 6°- galactose
7°- saccharose et lévulose

A.- Recherche des sucres réducteurs.-

1°- Propriétés réductrices en milieu alcalin

a)- liqueur cupro-alcaline (Fehling) : précipité rouge abondant d'oxydule Cu_2O à chaud.

b)- sous nitrate de Bismuth + Na OH = précipité noir à l'ébullition

c)- acide picrique + Na OH = coloration rouge intense à chaud, due à la formation d'acide picramique.

d)- bichlorure de mercure + Na OH = précipité gris à l'ébullition dû à la réduction de Hg métallique

e)- azotate d'argent ammoniacal = formation d'un miroir d'argent Ag. métallique.

2°- Caramélisation: 2 cc de solution chauffée à l'ébullition avec de la lessive de soude prennent une teinte brun foncé.

B.- Pentoses et Hexoses.

1°- Réaction de BERTRAND (France) ou de TOLLENS (Allemagne)

Un peu de résidu chauffé avec 2 ou 3 cc d'acide chlorhydrique concentré et quelques milligrammes d'Orcine au B.M. à 50° donne :
- avec les hexoses ou méthyl-pentoses : une coloration rouge orangé
- avec les pentoses : une coloration bleu violacé.

Nous avons obtenu une coloration rouge orangé : d'où présence d'hexose.

2°- Réaction de BIAL: cinq centicubes de réactif de BIAL

Orcine	0,2
H Cl	100
Fe Cl3	V gouttes

sont portés à l'ébullition, puis éloignés de la flamme. Nous ajoutons quelques gouttes de solution sucrée. Les pentoses donnent une coloration verte. Nous obtenons une coloration jaune pâle : la réaction est négative absence de pentoses.

Hexoses : +
Pentoses: -

C. Cetoses

1°- Réaction de SELIVANOFF: Nous chauffons 5 cc d'acide chlorhydrique dilué de son volume d'eau avec quelques centicubes de solution sucrée et quelques cristaux de résorcine.

En présence de cétoses, nous obtenons une coloration rouge.
Nous avons obtenu une coloration seulement rose, d'où traces d'un cétose.

2°- Réaction de ROSENTHALER : Nous chauffons 5 cc d'acide chlorhydrique avec quelques centicubes de solution sucrée et quelques cristaux de vanilline. En présence de cétoses, nous obtenons une coloration rose.

La réaction est positive : d'où présence de cétoses, tout au moins d'un cétose en petites quantités.

D.- Aldoses.-

1°- Réaction de BERG: Nous oxydons quelques centicubes de solution sucrée au B.M. à 70°, 80°, pendant dix minutes par un excès d'eau de Brome. Le brome est ensuite chassé par ébullition. Nous ajoutons plusieurs centicubes d'une solution très diluée de perchlorure de fer :

H2O :	100 cc
Fe Cl3	IV gouttes
H Cl conc.	2 gouttes

Les acides-alcools formés par oxydation des aldoses, donnent en présence de Fe Cl3 dilué, une coloration jaune. La réaction est positive.

2°- Réaction de TOLLES ET ROSIVE : Nous portons quelques centicubes de solution sucrée à l'ébullition avec une trace de naphtorésorcine et quelques cc. d'acide chlorydrique.

En présence d'aldoses, il se produit un précipité noir, soluble dans l'alcool à 95°, avec une fluorescence verte. Les deux réactions sont positives : d'où présence d'aldoses.

En résumé : sucres réducteurs : ++ Hexoses : ++
pentoses 0 Cetoses +
aldoses : ++

E.- Recherche du glucose.-

Réaction de NEUMANN: Nous faisons bouillir 2 cc. de solution sucrée, 5 cc. d'acide cristallisable et 5 cc. de solution alcoolique d'orcine à 5 %. Nous ajoutons goutte à goutte jusqu'à coloration SO4 H2 concentré dans le mélange bouillant.
Dans ces conditions : L'arabinose donne une coloration rouge violet
le xylose -d°- violet bleu
le glucose -d°- rouge brun.
Nous avons obtenu une coloration rouge brun : d'où présence de glucose.

F.- Recherche du saccharose-

Réaction de Papasogli: Nous ajoutons à 5 cc de solution sucrée quelques gouttes d'une solution aqueuse de nitrate de cobalt à 5 %, puis un excès de soude :
En présence de saccharose : teinte améthyste
En présence de glucose : teinte bleue fugace.
La teinte obtenue est violacée, intermédiaire entre l'améthyste et la teinte bleue franche, fugace. Nous attribuons ce mélange de teintes à la présence simultanée de saccharose et de glucose.

C.- Recherche de glucose et de lévulose.-

1°- Par formation d'osazone : Les sucres, grâce à leur fonction aldéhydique et cétonique se combinent avec les hydrazines pour donner 2 sortes de composés :

- à froid, des hydrazones dont les caractères de solubilité ou de cristallisation permettent de caractériser certains d'entre eux.
- à chaud, des osazones: composés généralement insolubles dans l'eau et cristallisant en formes caractéristiques pour les différents sucres.

Ces osazones sont facilement purifiables par lavages à l'alcool méthylique et leurs points de fusion sont caractéristiques. Le glucose et le lévulose donnent la même osazone : longues aiguilles jaunes groupées en pinceau, ou en éventail, ou en faisceau, ceci à partir de solutions suffisamment concentrées.
Pour des solutions de concentration en sucres, inférieureau 1/100 et de l'ordre de 1/150, les aiguilles de l'osazone sont beaucoup plus courtes, flexueuses et groupées en petits oursins ou portions d'oursins.

Il faut opérer à chaud, en milieu acide acétique avec

un excès de phénylhydrazine (2 molécules).
Dans un tube à essais nous mettons : 10 cc. de solution sucrée, 20 gouttes de phénylhydrazine, 1 cc. d'acide acétique cristallisable, 2 cc. de solution d'acétate de sodium à 25 %. Ce tube est porté trois quarts d'heure au B.M. bouillant. Après quelques minutes, nous avons un trouble jaunâtre qui augmente peu à peu. Nous retirons le tube du B.M. à terme échu, nous jetons le précipité sur un filtre et nous le lavons à l'eau acétique. L'observation immédiate au microscope nous montre des cristaux appartenant à la forme glucosazone de solution sucrée diluée < 1/100.

Pinceaux formés d'aiguilles courtes et flexueuses et réunis par 2, 3 ou 4 par leur extrémité aigue, ou portions d'oursins à aiguilles courtes et flexueuses, plus ou moins désagrégés (se rapprochant un peu du type lactosazone).

Non purifié, son point de fusion au bloc Maquenne est de F = 210°
Nous purifions cette osazone par des lavages à l'eau, puis à l'alcool méthylique, à plusieurs reprises.

Les cristaux sont séchés en les exprimant entre des doubles de papier à filtrer. De couleur jaune clair, ils sont assez purs pour que le point de fusion soit caractéristique du sucre dont nous sommes partis.

F # 230°

glucose — même osazone F = 220 à 240°
lévulose

apparait déjà à chaud, insoluble dans l'alcool méthylique, insoluble dans l'acétone étendue de son volume d'eau.

De nombreuses analyses ont prouvé que dans les végétaux, le glucose est le plus souvent accompagné d'une quantité sensiblement égale de lévulose. La lévulosazone étant identique à la glucosazone, et les essais précédents nous ayant révélé la présence de sucres cétoniques nous pouvons conclure que le Géranium Robertianum renferme du glucose et du lévulose.

A coté de ces sucres non hydrolysables provenant pour un peu du dédoublement du saccharose qui s'y trouve en petites quantités, il y aurait un peu de galactose (voir recherche = ac. mucique et galactosazone) provenant probablement de l'hydrolyse d'un triholoside : le raffinose, trouvé dans plusieurs géraniacées, notamment le géranium pratense (thèse de Melle MORISOT, NANCY - 1932).

Raffinose + 2 H2O donne glucose + lévulose + galactose

Nous avons pu constater dans le précipité d'osazone la présence de quelques grands cristaux, longs de forme rectangulaire, isolés le plus

souvent, quelquefois groupés en rosaces : que nous avons identifiés pour être la galactosazone. (purifiée par eau bouillante).
En petites quantités cette galactosazone explique les modifications constatées sur le point de fusion de l'osazone totale que nous prenions pour la glucosazone pure.

2°- Méthode micrographique : Nous évaporons au B.M. 10 cc. de solution sucrée + 5 cc NO3 H (d = 1,12). Nous éloignons de la flamme quand les vapeurs rutilantes se forment. Nous recommençons jusqu'à réduction des 2/3. Nous ajoutons quelques CC. d'eau, nous saturons par quelques cc. d'une solution de carbonate de potassium sans refroidir le milieu. Nous terminons par 2 ou 3 cc. d'acide acétique cristallisable. Nous laissons évaporer doucement. Par refroidissement, des cristaux de saccharate acide de potassium se déposent. Ils sont visibles au microscope, sous forme de cristaux aiguillés groupés en rosaces ou isolés.

H.- Recherche du galactose.-

Méthode de TOLLENS : par formation d'acide mucique.

Tous les corps susceptibles de fournir du galactose par hydrolyse donnent lieu, par oxydation, à la production d'acide mucique.
Ainsi le lactose, traité par l'acide nitrique, fournit un mélange d'acides saccharique (glucose) et mucique (galactose). La présence, de ce dernier est facile à constater, par suite de sa presque insolubilité dans l'eau.

Nous oxydons au B.M. bouillant quelques cc. de la solution sucrée par de l'acide nitrique (d = 1,15). Lorsque l'oxydation est terminée, que la majeure partie de l'acide nitrique est chassée par évaporation, nous reprenons par 3 à 4 centicubes d'eau. Il se produit un précipité blanchâtre qui, au microscope, apparait sous forme de petits cristaux prismatiques incolores, courts à section nette, insolubles dans l'eau et solubles dans l'ammoniaque (cf. oxalate de Ca ↓ est insoluble dans NH4 OH.)

Le Géranium Robertianum renferme dans ses tissus un peu de saccharose et sans doute de petites quantités de raffinose. Les sucres réducteurs y sont représentés par le glucose et le lévulose et des traces de galactose.

La plante contenant des ferments analogues à l'invertine, à l'émulsine et à l'amylase, l'hydrolyse commence d'elle-même et il y a bientôt équilibre entre :

saccharose + H2O donne 1 glucose + 1 lévulose
raffinose + 2 H2O donne 1 glucose + 1 lévulose + 1 galactose.

d'où : petites quantités de saccharose
traces de raffinose
} polyhosides.

glucose
lévulose
traces de galactose
} oses réducteurs

I.- Recherche des diastases.- Nous avons préparé une poudre de la plante entière de Géranium Robertianum. Cette poudre fermentaire ajoutée à de l'eau distillée dans la proportion de 2 % s'est montrée inactive sur la lumière polarisée et dépourvue de propriétés réductrices.

Invertine et émulsine : Nous avons fait les essais suivants pour la recherche de l'invertine et de l'émulsine

1°- Poudre fermentaire ..... 1 gr
Eau thymolée ..... 50 cc

2°- Poudre fermentaire ..... 1 gr
Solution saccharose 1 % .. 50 cc.

3°- Poudre fermentaire ..... 1 gr
Solution d'amygdaline 1 % 50 cc

Nous avons laissé la fermentation se faire pendant une semaine à l'étuve à 35-40°. L'examen au polarimètre donna les résultats suivants

Solutions	D initiale	D après fermentation
Eau thymolée	0	0
Sol. saccharose	+ 1°44'	-35'
Sol. amygdaline	+ 1°28'	-42'

La poudre fermentaire + eau thymolée donne :

- action sur lumière polarisée : 0
- propriétés réductrices 0

Les ferments sont bloqués.

Elle a déterminé un changement notable dans les déviations des solutions de saccharose et d'amygdaline. Ces solutions réduisent fortement la liqueur de Fehling.

$C^{12} H^{22} O^{11} + 1\ H2O = 1\ C^6 H^{I2} O^6 + C^6 H^{I2} O^6$

saccharose (dextrogyre) — sous l'action d'invertine — glucose (dextrogyre) — lévulose (lévogyre)

le tout est lévogyre

ce qui explique le changement de signe dans la déviation polarimétrique

Amygdaline + H2O — $C^6 H^{I2} O^6 + C^6 H^5 CH^2 CN$

sous l'action d'émulsine — glucose — nitrile

Nous pouvons conclure que le géranium Robertianum renferme des diastases analogues à l'invertine et à l'émulsine.

ANALYSE : Nous avons préparé un empois d'amidon : 1 gr de fécule
50 cc d'eau

Nous avons ajouté 1 gramme de poudre de géranium dite fermentaire. Nous avons laissé plusieurs jours (3 à 4) à l'étuve à 35-40°. Nous avons filtré; le filtrat réduit la liqueur de Féhling : il contient un sucre réducteur.

amidon + amylase + H2 O } donne maltose

Nous avons fait plusieurs essais et avons exprimé le sucre réducteur en glucose :

0,18 gr	0,08 gr
0,24 gr	0,12
0,11 gr	0,20

Le Géranium Robertianum contient donc de l'amylase en quantité très variable. Les diastases du Géranium Robertianum sont représentées par :

Amylase, Invertine, Emulsine.

2°- ETUDE QUANTITATIVE

A.- Dosage des sucres réducteurs avant et après interversion.

Avant l'interversion, nous stabilisons la plante aux vapeurs d'alcool, mettant ainsi fin à l'action fermentaire. Après l'interversion, nous dosons les sucres réducteurs quand l'action fermentaire est terminée.

Nous avons opéré : 1°- sur plantes entières fraiches stabilisées.
2°- -d°- après interversion
3° sur poudre de plantes entières

suivant deux méthodes :

a)- méthode de Fehling : approximative
b)- méthode de Bertrand : plus précise.

1°- Méthode de FEHLING : Préparation des solutions I et II de Fehling

Solution I :	SO4 Cu, 5 H2O	35 gr
	eau	500 cc
	SO4 H2	5 cc
	eau q.s.p.	1000 cc

Solution II : Sel de Seignette ..... 150 gr
Eau ..... 500 cc
Lessive de soude des savonniers ..... 300 cc
eau q.s.p..... 1.000 cc

Les deux solutions ne sont mélangées qu'au moment du besoin.

10 cc solution I + 10 cc solution II ~~→~~ 0,05 gr glucose
20 cc. liqueur de Felling

parce que :

342 gr saccharose + 18 gr H2O donne 360 gr sucre interverti
360 gr sucre interverti réduisent 10 (SO4 Cu, 5 H2O)
360 -d°- 2495 gr
4,75 sacch. donne 5 gr sucre interverti donne $\frac{2495 \times 5}{360} = 34,65$
4,75 saccha. hydrolysé → 34,65 gr SO4 Cu, 5 H2O

Essai de la liqueur de Fehling : Nous faisons une solution de glucose à 5 gr par litre.
Nous introduisons dans un Erlenmeyer : 10 cc. de solution Fehling I
10 cc. de -d°- II

Nous portons à ébullition. Quand les premières bulles d'air secouent le liquide, nous faisons couler d'une burette de Mohr, goutte à goutte la solution de glucose à 5 p.mille. On maintient l'ébullition après chaque nouvelle addition de solution sucrée, tout en opérant promptement.
Le terme du dosage nous est indiqué par l'absence de coloration bleu-vert du liquide surnageant le précipité rouge d'oxydule.
Il faut 10 cc. 2
10 cc, la liqueur est bonne.

Extraction des sucres : Nous faisons macérer 24 heures dans de l'eau :

- 5 gr. de poudre de géranium
- 5 gr de plantes fraiches stabilisées
- 5 gr de plantes fraiches après fermentation
-50 gr de poudre de géranium
-50 gr. de plantes fraiches stabilisées
-50 gr de plantes fraiches après fermentation

Nous épuisons complètement à l'étuve à 50°, pendant quatre heures et nous terminons par une décoction d'une heure.
Nous avons auparavant ajouté une pincée de craie, afin de saturer toute acidité susceptible de faire une hydrolyse partielle. La solution sucrée est déféquée par le sous acétate de plomb dans la proportion de 1/10 (5 cc. pour 50 cc. de liquide sucré).

L'excès de plomb est éliminé par une pincée de sulfate de soude. Nous neutralisons par de la soude décinormale, s'il le faut, et nous complétons à

- 250 gr quand nous somme partis de 5 gr. de plante
- 1000 gr quand nous sommes partis de 50 gr de plante

Les concentrations par rapport à la plante sont de :
- 5 gr pour 250 cc.
- 50 gr pour 1000 cc

Nous continuons les dosages comme nous l'avons fait pour l'essai de la liqueur de Fehling.

Résultats: 1°- Avec la poudre totale de Géranium Robertianum :

Il faut pour atteindre le terme de la réaction 5 gr. p.250 cc:

72 cc	74 cc
79 cc	85 cc
82 cc	80 cc
93 cc	76 cc
84 cc	87 cc
moyenne 81 cc,2	80 cc

pour les 250 cc. de solution = 5 gr. de poudre.

Par litre de solution, il y aurait : $\frac{5 \times 10}{80} = 0,6$ gr

Dans les 250 cc., c'est à dire 5 gr de poudre, il y a :

$\frac{0,60}{4} = 0,15$ gr. de sucre réducteur

Et pour 100 gr de poudre $\frac{0,15 \times 100}{5} = 3,00$ gr %

50 gr p.1000 cc	35 cc	36 cc
	30 cc.	33 cc
	38 cc	39 cc
	32 cc.	32,5 cc
	29 cc	30,5 cc
	moyenne 33,5 cc	

pour les 1000 cc. de solution = 50 gr de poudre

Dans 50 gr. de poudre il y a : $\frac{5 \times 10}{33,5} = 1,4$ gr

et pour 100 gr de poudre : $\frac{1,4 \times 100}{50} = 2,8$ gr. %

En tenant compte des corrections dues à la défécation (+ 1/10) nous trouvons des résultats variant de 2,9 gr % à 3,2 gr % de poudre Avec la plante fraiche après fermentation (interversion) nous avons utilisé :

10 gr. pour 500 cc. 280 cc ..... 284 cc.
288 cc. ..... 298 cc.
292 cc ..... 270 cc.
270 cc..... 265 cc
278 cc ..... 258 cc.

moyenne 278 cc. 3 ≠ 280 cc.
pour les 500 cc. ⟶ 10 gr de plantes.

Par litre de solution il y aurait $\frac{5 \times 10}{280} = 0,17$

Dans 500 cc. de solution ⟶ 10 gr de plantes

il y a $\frac{0,17 \times 500}{1000} = 0,085$

Et pour 100 gr. de plantes il y a $\frac{0,085 \times 100}{10} = 0,85$ gr. de sucre réducteur.

Avec les solutions sucrées faites à partir de 50 gr. de plantes pour 1000 cc. moyenne 130 à 140 cc. nous avons trouvé des résultats variant de 0,7 gr. à 0,9 gr %.

Avec la plante fraiche stabilisée de suite :

1°- Concentration 5 gr./250 2°- Concentration 50 gr/1000

moyenne 310 cc à 330 cc de 140 cc à 160 cc.

il y a 0,6 à 0,7 0,5 à 0,7 %.
0,65 % moyenne 0,60 % moyenne

Résultats obtenus par la méthode de Fehling

Avec la plante entière fraiche

sucres réducteurs après interversion

de $0,7 + (\frac{1}{10}$ de $0,7)$ à $0,9 + (\frac{1}{10} \times 0,9)$
0,75 gr. % à 1 gr. %

Sucres réducteurs avant interversion :

de $0,5 + (\frac{1}{10} \times 0,5)$ à $0,7 + (\frac{1}{10} \times 0,7)$
0,55 gr % à 0,75 gr. %

Glucose correspondant au saccharose interverti :

de 0,75 gr.- 0,55 gr. à 1 gr.- 0,75 gr
de 0,20 gr. à 0,25 gr.

Saccharose % : de 0,20 x 0,95 à 0,25 x 0,95 gr. %
0,15 gr.% à 0,25 gr. %

Avec la poudre de plante entière : Nous trouvons :

de 2,5 à 3,2 grammes % de sucres réducteurs.

2°- Méthode de BERTRAND :

Nous utilisons les liqueurs suivantes :

A)- Liqueur cuivrique : Sulfate de cuivre pur : 40 gr
Eau distillée q.s.p. : 1000 cc

B)- Liqueur sodique : Sel de Seignette 200 gr
Soude caustique en plaques 150 gr
Eau distillée q.s.p. 1000 cc.

C)- Liqueur Ferrique : Sulfate ferrique 50 gr
Acide sulfurique 200 gr
Eau distillée q.s.p. 1000 cc

D)- Liqueur Permanganique :
Permanganate de potassium 5 gr
Eau distillée q.s.p. 1000 cc

Principe : Cette méthode exacte consiste dans l'emploi d'une solution alcaline d'oxyde de cuivre dont on fait bouillir un excès avec un volume connu de la solution du sucre à doser. L'oxyde cuivreux précipité est dissous par une solution acide de sulfate ferrique. L'oxydule se dissout à l'état de sulfate de cuivre, tandis qu'une proportion correspondante de sel ferrique passe à l'état de sel ferreux :

$Cu_2O + (SO_4)_3 Fe_2 + SO_4H_2 = 2\ SO_4Cu + H_2O + 2\ SO_4Fe$

Ce sulfate ferreux est dosé par la solution de permanganate de potassium.

Mode opératoire : Nous prenons un erlenmeyer dans lequel nous versons 20 cc. de la solution sucrée, nous y ajoutons 20 cc de liqueur cuivrique et 20 cc. de liqueur sodique. Nous chauffons jusqu'à ébullition, que nous maintenons exactement trois minutes. Nous retirons du feu, nous laissons reposer un instant l'oxyde et nous passons le liquide surnageant à travers un filtre d'amiante monté sur une fiole à vide de Bertrand. Lorsque le liquide surnageant le précipité cuivreux a été séparé, nous délayons l'oxydule dans un peu d'eau, nous laissons reposer une

nouvelle fois, et nous décantons. La fiole à filtration est alors vidée et rincée : elle est prête pour le dosage du cuivre réduit.

Nous dissolvons l'oxydule dans un excès de liqueur ferrique ajoutée peu à peu en remuant : 20 centi-cubes. Le précipité passe instantanément du rouge vif au bleu, puis donne une solution limpide, d'un beau vert d'eau. Nous versons cette solution sur le filtre pour dissoudre au passage la petite quantité d'oxydule qui y est retenue. Nous réglons la vitesse de filtration en modifiant le vide dû à la trompe à eau. Nous lavons la fiole et le filtre avec de l'eau distillée, puis nous dosons le sel ferreux dans le liquide rassemblé, avec la solution permanganique, introduite dans une microburette. Le virage est net : la couleur passe du vert au rose avec une seule goutte de MnO4 K en excès.

Il faut opérer vite et toujours dans les mêmes conditions : la durée des opérations est d'une quinzaine de minutes.

Nous avons fait de nombreux dosages sur des solutions d'un volume :

de 250 cc correspondant à 5 gr de plantes fraiches,
250 cc. - 5 gr de poudre
1000 cc - 50 gr de plantes fraiches
1000 cc - 50 gr de poudre.

1°- Dosage des sucres réducteurs initiaux de la plante entière fraiche

5 gr. pour V = 250 cc.		50 gr. pour V = 1000 cc	
0,4 cc		1,15 cc	
0,55 cc	moyenne 0,5 cc. après	1,20 cc	moyenne 1,2 cc après
0,6 cc	correction due à la	1,30 cc	correction due
0,35 cc	défécation	1,25 cc	à la défécation
0,45 cc		1,10 cc	

Il faut en moyenne 0,5 cc de la solution titrée de Mn O4 K correspondant aux sucres réducteurs de 20 cc. de solution sucrée.
soit : 5 mill. de cuivre
0,005 de cuivre
qui correspondent à :
0,00252 gr. de sucre en glucose

Il faut en moyenne 1,2 cc. de la solution titrée de Mn O4 K correspondant aux sucres réducteurs de 20 cc. de solution sucrée.
soit : 12 mill. de cuivre
0,012 de cuivre
qui correspondent à :
0,00605 de glucose

et à :

$$\frac{0,00252 \times 250}{20} \times \frac{100}{5} = 0,63 \text{ gr } \%$$

$$\frac{0,00605 \times 1000}{20} \times \frac{100}{50} = 0,60 \text{ gr } \%$$

glucose % varie de 0,5 à 0,7 gr. % avant l'interversion.

2°- Dosage des sucres réducteurs, après interversion de la plante fraîche entière.

Solution de MnO4 K titrée écoulée (après correction)

pour 5 gr. dans V = 250	50 gr. dans V = 1000 cc
0,75 cc	1,45 cc
0,90 cc	1,50 cc
0,65 cc	1,40 cc
0,80 cc	1,30 cc
0,70 cc	1,35 cc
moyenne 0,75 cc	moyenne 1,4 cc

correspondant aux sucres réducteurs de 20 cc. de solution sucrée.

soit : 7,5 milligrammes de Cu qui correspondent à : 0,0038 gr de sucre en glucose, ce qui donne :

$$\frac{0,0038 \times 250}{20} \times \frac{100}{5} = 0,95\ \%$$

soit 14 milligrammes de Cu qui correspondent à : 0,007 gr. de glucose, ce qui donne :

$$\frac{0,007 \times 1000}{20} \times \frac{100}{50} = 0,7\ \text{gr}\ \%$$

Après interversion les sucres réducteurs du Géranium Robertianum varient de 0,7 gr % à 0,95 gr %.

Glucose: correspondant au saccharose interverti :

de (0,7 - 0,5) gr % à (0,95 - 0,7) gr %
de 0,20 gr/% à 0,25 gr %

saccharose % : de (0,20 x 0,95) à (0,25 x 0,95)
0,15 gr % à 0,25 gr. %

3°- Dosage des sucres réducteurs totaux dans la poudre de Géranium Robertianum :

Il faut de : (après correction due à la défécation)

2 cc, 1 à 2 cc, 5 pour la solution sucrée à 5 gr. pour 250 cc,

et de : 5 cc, 1 à 5 cc, 9 pour la solution sucrée à 50 gr pour 1000 cc ce qui donne :

pour la concentration : 5 p.250 cc, pour la concentration 50/1000

2,5 gr à 3 gr % 2,65 gr. à 3 gr %

sucres réducteurs %: de 2,5 gr à 3 gr %.

Résumé: Pour les plantes cueillies de Mai à Juillet 1944 :

1°- Plantes fraiches : Sucres réducteurs après interversion :

0,7 gr. à 0,95 gr %.

Sucres réducteurs avant interversion:

0,5 gr % à 0,75 gr %.

Saccharose % : de 0,15 à 0,25 gr. %

2°- Poudre totale de Géranium Robertianum :

Sucres réducteurs totaux : de 2,5 g. à 3 g.%

B.- Dosage de l'amidon dans les rhizomes et racines du Géranium Robertianum.

L'examen des coupes nous a révélé la présence d'une certaine quantité d'amidon dans la racine et le rhizome des Géraniums Robertianum. La plante feuillée en contient fort peu.

Mode opératoire : Dans un ballon de 500 cc. nous introduisons 5 gr de racines et de rhizomes frais, contusés. Nous y ajoutons 200 cc d'eau et 6 cc. d'acide chlorhydrique concentré. Nous adaptons un réfrigérant ascendant et nous chauffons 4 heures au B.M. bouillant, puis une heure à feu nu, à une douce ébullition. Nous filtrons et lavons le résidu à l'eau distillée. Le filtrat est neutralisé par de la soude et défégué par de l'extrait de saturne dans la proportion de 1 partie pour 10.

Le plomb en excès est éliminé par du sulfate de soude ; nous filtrons Le filtrat est complété à 500 cc. avec de l'eau distillée.

20 cc. de cette solution correspondent à 0,20 gr de drogue fraiche. Nous effectuons le dosage des sucres réducteurs formés par la méthode de Bertrand.

Pour les plantes cueillies durant l'été nous trouvons :

MnO4 K écoulé pour 20 cc. de solution (après correction de + 1/10 due à la défécation).

1,35 cc
1,20 cc
1,10 cc
1,30 cc moyenne 1,2 cc
1,05 cc
1,15 cc

ce qui correspond à 12 milligrammes de cuivre et à :

6,4 milligrammes de glucose
0,0064 gr. de glucose.

Sucres réducteurs totaux en glucose % : $\frac{0,0064 \times 5 \times 20}{0,20} = 3,2$ gr %.

Les sucres réducteurs totaux avant l'hydrolyse de l'amidon s'élèvent à 0,8 gr.
d'où glucose produit par hydrolyse de l'amidon : 3,2 - 0,8 = 2,4 gr %

Amidon % : 2,4 x 0,9 = 2,2 gr %.

Ceci chez les Géraniums cueillis l'été. La teneur en amidon et en sucres varie durant les douze mois de l'année.

La période qui va du printemps à la fin de l'été voit la teneur en amidon croître : passer de 1 gr. en Avril pour atteindre 2 et même 3 gr.% aux mois de Juillet et Août. C'est la période de végétation aérienne: La saccharose est alors en diminution. A partir du moins de septembre commence la période de végétation souterraine : la teneur en amidon passe de 3 gr % à 2 gr % en novembre, pour atteindre le plafond inférieur qui est de 0,7 à 0,8 g % en janvier et février. La teneur en saccharose passe par un maximum de décembre en février.

Il y a un équilibre entre amidon fixé et saccharose libéré.

La troisième partie de notre étude sur les glucides du géranium Robertianum va mettre en évidence les variations de ces produits de réserve, au cours de la végétation annuelle.

3°- VARIATIONS DES GLUCIDES DU GERANIUM ROBERTIANUM AU COURS DE LA VEGETATION ANNUELLE.-

Nous pouvons diviser en deux phases le cycle végétatif du Géranium Robertianum.

1°- Une période de végétation aérienne allant de mars à octobre (plein développement des tiges feuillées).

2°- Une phase de vie presque uniquement souterraine, allant de novembre à février.

Nous avons fait des essais biochimiques mensuels, avec des récoltes effectuées sur le même terrain : collines surplombant CEYRAT.
Ces géraniums cueillis tous les après-midi furent stabilisés de suite après l'arrachage.

Les résultats ont été rapportés à des solutions extractives dont 500 cc. représentent 100 grammes d'organes frais.

Dans les parties aériennes le saccharose et les sucres réducteurs varient avec le développement de la plante. Ils passent par un maximum en mai-juin au moment de la floraison, et par un minimum en septembre au moment du déclin de la végétation.

Dans les organes souterrains : organes de réserve du Géranium Robertianum, il y a deux phases :

La première coïncide avec la période de végétation aérienne :

minimum de sucres réducteurs de Juin à Septembre.

Juin : 0,19 % - Juillet : 0,16 % - Août 0,22 gr %

avec un maximum de matières amylacées

Juin 1,80 gr % - Juillet : 3 gr % - Août : 2,90 gr %

La seconde phase coïncide avec la période de vie souterraine :

Maximum de sucres réducteurs de Novembre à Mars

Décembre : 0,63 gr % - Janvier : 0,71 gr % - Février : 0,56 gr %

avec un minimum de matières amylacées.

Décembre : 0,80 gr % - Janvier : 0,70 gr % - Février : 0,60 gr %

Il existe une corrélation très nette entre les matières sucrées et les matières amylacées.

VARIATIONS DES GLUCIDES

ANNEE 1944

Résultats pour 100 gr. d'organes frais.	15 Mars	15 Mai	15 Juin	15 Juil.	15 Août	15 Sept.	15 Oct.	15 Nov.	15 Déc.	15 Janv.	15 Fév.
DANS LES PARTIES AERIENNES											
Sucres réducteurs :											
Initial	0,450	0,600	0,800	0,700	0,650	0,500					
Après invertine.....	0,610	0,810	1,060	0,930	0,840	0,670					
Sucre réducteur formé par l'invertine	0,160	0,210	0,260	0,230	0,190	0,170					
Saccharose %	0,150	0,200	0,250	0,220	0,180	0,160					
DANS LES PARTIES SOUTERRAINES											
Sucres réducteurs :											
Initial.....	0,230	0,160	0,120	0,090		0,100	0,140	0,180	0,240	0,32	0,280
Après invertine	0,620	0,420	0,310	0,250		0,360	0,500	0,660	0,870	1,030	0,840
Sucre réducteur formé par l'invertine.....	0,390	0,260	0,190	0,160		0,260	0,360	0,480	0,630	0,710	0,560
Saccharose %	0,380	0,250	0,180	0,150		0,250	0,350	0,470	0,620	0,700	0,550
Amidon	0,68	[illegible]	[illegible],80	3,00		2,80	2,00	1,40	0,80	0,70	0,60

- CHAPITRE TROISIEME -

Etude du tannin et dosage.

1° Partie : Etude qualitative

a)- Préparation du tannin.

b)- Caractères chimiques du tannin
Classification des substances tanniques

2° Partie : Etude quantitative

a)- Tannin

b)- Acide gallique

3° Partie : Equilibre tanno-gallique Anthocyanes

4° Partie : Distillation du Géranium Robertianum.

PREMIERE PARTIE : ETUDE QUALITATIVE.

Parmi les substances mises en évidence par l'analyse immédiate, deux sont des principes actifs : le tannin et l'acide gallique.

a)- Préparation du tannin :

Nous avons épuisé 50 grammes de poudre de plante entière avec un mélange de 250 cc. d'éther à 65° et 150 cc. d'alcool à 90°. Nous avons évaporé à siccité dans le vide. Le résidu, repris par 200 cc. d'eau, nous avons filtré et traité le filtrat par 20 cc. d'acétate neutre de plomb.

Le précipité, gris verdâtre est mis en suspension dans l'eau après un lavage préalable à l'eau distillée. Nous faisons barboter un courant d'hydrogène sulfuré dans le mélange, de façon à précipiter l'excès de plomb. Nous filtrons. Nous concentrons au B.M. Après refroidissement, nous ajoutons de l'éther sulfurique anhydre, afin d'enlever l'acide gallique que la solution peut contenir. Nous décantons: la solution aqueuse est évaporée au B.M.

Le résidu obtenu est de couleur brune : c'est le complexe tannique contenu dans le géranium Robertianum.

Nous allons étudier les propriétés chimiques de ce complexe tannique : les réactions de précipitation et de coloration nous permettront de le situer dans la catégorie encore obscure des Tannins.

b)- Caractères chimiques des Tannins : Le tannin du Géranium Robertianum est entièrement soluble dans l'eau froide, lentement, mais complètement dans l'alcool à 90°, partiellement dans l'acétone. Insoluble dans l'éther sulfurique anhydre, insoluble dans l'éther acétique.

Il donne avec les solutions de :

Sels ferriques très dilués :	précipité bleu noir
Fe Cl3 et '(SO4)3 Fe 2	liquide surnageant bleuté
Acétate de cuivre	précipité gris foncé
acétate de zinc	précipité marron
bichromate de K	" jaune foncé
molybdate d'ammonium	léger précipité brun rouge
gelatine salée	précipité rose
acétate de cobalt	précipité gris violacé
acétate d'urane	coloration brun rouge
acétate neutre de plomb	précipité rouge ferrique immédiat et abondant
sous acétate de Pb	-d°-
eau de chaux	précipité floconneux rouge ferrique
eau de baryte	" abondant
soude	rougit immédiatement à la longue flocons jaunâtres
formol	rien immédiatement. Au bout de 2 à 3 h. flocons jaunes rougeâtres de tanoforme (meilleure à chaud)
sulfate de diphénylamine	Abondant précipité grisâtre, verdissant à la longue

Il donne avec les solutions de :

SO4 Cu Fehling	précipité jaune orange
+ ammoniaque	" brun noir
réactif d'Esbach	rien
HCl étendu	rien immédiatement : flocons rouges ferriques assez abondants au bout de 5 à 6 heures.
acide picrique	rien à la longue faible dépôt blanchâtre
nitrate d'argent	précipité granuleux brun noir
nitrate de plomb	précipité abondant brun, grisâtre ne se déposant pas entièrement (une partie reste entre 2 eaux.)

ferrocyanure de K	léger précipité jaunâtre
ferricyanure de K	coloration rougit, très léger précipité brun rouge.
acétate mercurique	abondant précipité immédiat, couleur ferrique vire au brun en quelques h.
eau de brome	rien de suite, faible dépôt jaunâtre à la longue
iodate de K	rien
réactif de BOUGAULT	rien de suite.
Alun de fer	flocons rougeâtres. (après 5 à 6 heures) précipité noir verdâtre ce précipité se dissout dans eau ammoniacale à 1 % donne solution rougeâtre, puis jaune.
Perchlorure de fer	trainée bleu noir, grisâtre
10 cc. solution à 10 o/oo + 3 gouttes Fe Cl3 1 % solution diluée	légère coloration bleuâtre par agitation.
10 cc. solution à 100 o/oo + 3 gouttes Fe Cl3 1 % solution diluée	coloration foncée bleu-noir après agitation marron foncé
l'acide chlorhydrique à 2 %	léger précipité rougeâtre au bout de quelques heures

A chaud, la précipitation se fait plus facilement. Nous avons :

1°- Le précipité rouge est soluble dans l'alcool et l'eau ammoniacale à 1 % (caractéristiques des Phlobaphènes: rouge de Géranium)

2°- Une solution colorée en rouge.
Nous enlevons l'acide gallique qui aurait pu se former par un épuisement à l'éther acétique.

Nous précipitons le tannin de la solution par la solution d'azotate mercurique, suivant la méthode de Denigès . Nous filtrons.
Nous faisons la pyrogenation du précipité délayé dans un peu de glycérine, nous portons une demi-heure à trois quarts d'heure à une température voisine de 200°.
Le résidu de la pyrogénation repris par de l'eau donne les réactions du pyrrogallol.

Perchlorure de Fer	coloration pourpre, puis brunâtre. Si excès de réactif; fluorescence verdâtre.
eau de chaux	coloration pourpre, puis rouge
acétate ferrique	coloration violacée, passant au brun violacé.

Ces réactions de précipitation, de coloration, le pyrogallol formé résultant de la pyrogénation du complexe tannique, l'acide gallique décelé à l'analyse immédiate, permettent de le classer dans la série des tannins galliques.

b 2)- Classification des substances tanniques.-

Ces substances tanniques sont des composés différents, rapprochés par certains caractères communs :

Tous amorphes, solubles dans l'eau, saveur astringente, précipite la gélatine (gélatine salée en rose) précipite l'émétique et la plupart des alcaloïdes de leurs solutions.

Précipite les sels ferriques avec coloration variant du noir bleuâtre au vert.

Se décomposent par la chaleur, les uns en pyrogallol, les autres en acide pyrocatechique, pyrocatechine, d'autres encore en phénols et oxyphénols.

La plupart des auteurs les classent en trois groupes :

1°- Les oxacydes aromatiques ou phénols de la série du benzol et ses dérivés.
Ce sont les tannogènes de Braemer (ac. pyrocatechique, acide caféique, acide gallique, catéchine).

2°- Tannins non glucosidiques provenant de l'oxydation et condensation des oxacydes. On les divise en :

a)- Tannins galliques qui sont des anhydrides, des éthers ou des cétones de l'acide gallique.
Par distillation sèche donne pyrogallol.

b)- Tannins catéchiques : qui sont des éthers ou des cétones de l'acide pyrocatéchique ; par distillation sèche donne pyrocatéchine.

3°- Tannins glucosidiques : ou gluco-tannoïdes, se dédoublant en : glucose + 1 acide phénol ou 1 aldéhyde de phénol.

2° PARTIE

ETUDE QUANTITATIVE.

Nous avons opéré sur des Géranium Robertianum de différentes régions de France : Auvergne, Bretagne, Normandie, Côte d'Azur, Pyrénées.

A.- Dosage des Tannins: Pour le dosage des tannins dans le Géranium Robertianum, nous avons utilisé la méthode de GILLOT, CORDEBARD et TUCAKOV, modifiée par

M.F. STERNON et Mme L. NIHOUL-GHENNE. Nous avons aussi utilisé la méthode de précipitation par le formol (en tannoforme) en milieu acide et après une ébullition d'un quart d'heure.

a)- Méthode STERNON et NIHOUL-GHENNE.-

1.- Préparation des solutions titrées utilisées

1°- solution de précipitation à l'acétate de zinc

acétate de zinc : 40 grammes
eau distillée q.s.p. 1000 cc
Nous faisons dissoudre.

2°- solution oxydante.

Bichromate de potassium normale.
Bichromate de potassium : 49 gr
Eau distillée q.s.p. 1000 cc
Nous dissolvons à chaud.

3°- solution réductrice

Sel de Mohr décimal
sulfate ferroso-ammonique 3,92 gr
eau distillée bouillie 50 gr
acide sulfurique au 1/5 20 cc
bicarbonate de soute : une pincée
eau distillée q.s.p. 1000cc

4°- Solution de permenganate de potassium décinormale

Permenganate de potassium / 3,16 gr
eau distillée q.s.p. 100 cc

II.- Mode opératoire

A.- Extraction : Sur la plante entière contusée et divisée (quand nous opérons sur des géraniums frais,) ou la drogue finement divisée (poudre de Géranium) nous opérons trois ou quatre lixiviations à l'eau neutre toluénée, à raison de 10 à 15 parties de solvant pour une partie de substance utilisée.

Deux ou trois digestions à la température de bain-marie, suivant les lixiviations. L'opération n'est terminée qu'à l'absence de coloration avec une solution à 1 % d'alun de fer. Les solutions extractives refroidies sont mélangées et amenées à une concentration de 0,25 à 2 %. L'emploi d'eau distillée exempte de bicarbonates, de chlorates et de sulfates est à conseiller.

B.- Précipitation : Nous avons utilisé, pour précipiter la matière tannique l'acétate de zinc ammoniacal (méthode de Carpeni). Les modifications apportées par Gillot-Cordebard et Tucakov à la concentration en ammoniaque du réactif précipitant, en ont fait une méthode pratique et satisfaisante.

Il y a formation de tannate de zinc.

La quantité de métal mise en oeuvre pour la précipitation est de 40 g. par litre de solution d'acétate de zinc.

Nous avons opéré comme suit :

Dans un erlenmeyer, nous avons introduit, mesurés à la pipette :

25 cc. de solution extractive
25 cc. de solution d'acétate de zinc
35 cc d'ammoniaque

Nous agitons et nous laissons déposer deux heures. Le précipité obtenu est centrifugé, puis lavé à plusieurs reprises avec dix centicubes d'eau ammoniacale à 5 % jusqu'à : eaux de lavage incolore ne précipitant plus par addition de sulfure d'ammonium ou d'hydrogène sulfuré.

C.- Oxydation et dosage : Le culot de centrifugation lavé à l'eau ammoniacale à 5 % est repris par 10 cc d'acide sulfurique à 10 %, transvasé dans un ballon en pyrex de 250 cc. à fond plat, additionné de 200 cc. de Cr2 O7 K2 N, une parcelle de nitrate d'argent cristallisé, 30 cc. d'acide sulfurique pur.
L'oxydation a lieu dix minutes sur toile métallique à ébullition ; après refroidissement sous courant d'eau, nous dosons le bichromate de potassium comme suit :

Nous ajoutons : 200 cc. de solution de Mohr décinomale. Nous dosons l'excès de sel de Mohr par une solution de permanganate décinomale, que nous faisons arriver dans une burette.

L'excès de sel de Mohr correspond au bichromate de potassium utilisé pour l'oxydation des matières tanniques.

D.- Conclusion : En principe, les acétates de sels métalliques ammoniacaux de zinc, cadmium, nickel et cobalt permettent une précipitation comparable des tannins végétaux. Cette précipitation est élective, n'interessant pas les non-tannins. Elle est en outre quantitative.
En pratique, l'oxydation des tannates ne fournit pas toujours des résultats identiques. Le zinc donne les résultats les plus constants et les plus réguliers.

Le lavage des tannates doit se faire d'une façon parfaite avec une solution ammoniacale de dilution constante (5%).

Les extraits tanniques doivent être traités le plus rapidement possible après leur préparation.

En tenant compte de toutes ces recommandations, nous avons obtenu, par cette méthode des résultats satisfaisants, nous donnant d'une façon assez

précise les teneurs du Géranium Robertianum en matières tanniques.

Nous avons opéré successivement :

1°- sur des plantes fraiches concentration 100 grammes pour 1000 cc de solution extractive.

2°- sur des plantes en partie deshydratées : concentration 20 grammes de plantes pour 1000 cc de solution extractive.

3°- sur de la poudre de Géranium : concentration 10 grammes de poudre pour 1000 cc de solution extractive.

Résultats : En cc. de la solution permanganate de potassium décinormale nécessaire pour passer du vert au violet clair.

1°- Plantes fraiches 100 pour 1000 cc

44 cc :	48 cc
48 cc	41 cc
50 cc	44,5 cc
41 cc	49 cc
39 cc	43 cc

Moyenne 45 cc de solution permanganique

2°- Plantes en partie deshydratées 20 gr. pour 1000 cc.

22 cc	25,5 cc
27 cc	24,5 cc
29 cc	28 cc
24 cc	21 cc
21 cc	26 cc

Moyenne 25 cc de solution permanganique.

3°- Poudre de géranium : 10 gr pour 1000 cc.

16 cc	15,5 cc
18 cc	11,5 cc
12 cc	17 cc
13,5 cc	14 cc
17 cc	17,5 cc

Moyenne 15 cc de solution permanganique.

Dosage comparatif avec du tannin à l'éther: Nous avons pesé 1 gramme de tannin à l'éther que nous avons dissous dans 200 cc. d'eau distillée.

Une prise de 25 cc. de cette solution est précipitée par la méthode Stefhon et Mme Nihoul-Ghenne, et dosée de la même façon que les matières tanniques des solutions extractives provenant de digestion et lixiviation du Géranium Robertianum.

Dans 25 cc. de solution, il y a = 0,125 cc de tannin.

Il faut 90 cc. de solution permanganique décinormale pour faire virer du vert au violet clair.

90 cc. de Mn 04 K N/10 représentent 0,125 cc. de tannin.

Teneur en tannin du Géranium Robertianum.-

1°- Plantes fraiches : 100 gr, pour 1000 cc

Dans 25 cc. de solution extractive il y a : $\frac{0,125 \times 45}{90} = 0,062$ g

et pour 100 g. de plantes fraiches, il y a : $\frac{0,062 \times 1000}{25} = 2,50$ g.%

2°- Plantes en partie deshydratées

Dans 25 cc. de solution extractive, il y a : $\frac{0,125 \times 25}{90} = 0,034$ g

Par litre de solution, c'est à dire pour 20 grammes de plantes, il y a :

$$\frac{0,034 \times 1000}{25} = 1,36 \text{ g.}$$

Et pour 100 grammes de plantes en partie deshydratées, il y a:

$$\frac{1,36 \times 100}{20} = 6,80 \text{ gr \%.}$$

3°- Poudre de Géranium Robertianum :

Dans 25 cc. de solution extractive, il y a : $\frac{0,125 \times 15}{90} = 0,020$

Par litre de solution, c'est à dire par 10 gr. de poudre, il y a

$$\frac{0,020 \times 1000}{25 \text{ cc}} = 0,80 \text{ gr}$$

Tannin pour 100 gr. de poudre : $\frac{0,80 \times 100}{10} = 8,00$ gr. % = 8 g.%

Variantes utilisées dans le dosage des tannins: Au lieu de doser l'excès de bichromate de potassium utilisé par le sel de Mohr et la solution permanganique, en retour, nous ajoutons un excès d'une solution décinormale d'iodure de potassium.

Comme nous sommes en milieu acide, il y a libération de l'iode, correspondant au Cr2 O7 K2 n'ayant pas oxydé les tannins.
Nous dosons cet iode libéré au moyen d'une solution décinormale d'hyposulfite de sodium.

Par différence, nous obtenons la quantité de bichromate de potassium ayant oxydé les tannins.

Les résultats se confondent avec ceux obtenus par la méthode permanganique en retour, après addition de la solution de Mohr.

Géranium frais : de 2 à 3 grammes de matières tanniques pour 100 gr. de plante.

1,5 à 3 gr %

Géranium Robertianum en partie deshydraté de 5 à 7 grammes de matières tanniques pour 100 gr. de plantes :

5 à 7 gr %.

Poudre de Géranium Robertianum de 7 à 8 gr. pour 100 grammes de plantes

7 à 8 gr. %

b)- Méthode au tannoforme, adoptée par Glucksmann .-

Nous nous basons sur la propriété qu'a le formol de se combiner au tanin en milieu acide, pour donner un composé insoluble de tannoforme. Ce précipité se rassemble plus facilement après une ébullition de un quart d'heure.

Mode opératoire : Dans un erlenmeyer, nous introduisons :

solution extractive : 25 cc
formol solution 40 % 13 cc
acide chlorhydrique : 6 cc

Nous faisons bouillir un quart d'heure. Nous refroidissons sous courant d'eau. Nous filtrons sur filtre nu, sec et taré. Nous laissons le précipité de tannoforme à l'étuve jusqu'à poids constant.
Par différence, nous avons le poids de tannoforme.

Nous opérons de la même façon avec une solution titrée de tannin à l'éther. La comparaison entre le poids des précipités et le tannin y correspondant, nous donne des résultats inférieurs à ceux trouvés par la méthode Sternon, Mme Nihoul-Ghenne.

En moyenne, 100 parties de tannin correspondent à 102 parties de tannoforme.

Nous avons par cette méthode, les résultats suivants :

Plantes vertes	1,8 à 2,5 % de tannin
Plantes + 30 % d'eau	4 à 5 gr. % de tannin
Poudre de Géranium	6 à 7 gr. % de tannin

Cette méthode beaucoup moins précise que celle par volumétrie, nous donne des points de repère, nous évitant ainsi des erreurs toujours possibles.
C'est pourquoi, nous adoptons les résultats obtenus par volumétrie : Méthode Gillot, Cordebard, Tucakov, modifiée par Sternon et Mme Nihoul-Ghenne.

Géranium frais	1,5 à 3 gr %
Géranium en partie deshydraté	5 à 7 gr %
Poudre de Géranium ...	7 à 8 gr %

La teneur en tannin passe par un minimum à la fin de l'automne et début de l'hiver. Elle est au maximum aux mois d'avril, mai, juin.

B.- Dosage de l'acide gallique : L'acide gallique est extrait de la plante par l'éther sulfurique anhydre. Plusieurs épuisements successifs sur de la poudre de Géranium Robertianum, ou la plante fraiche contusée.

Cette solution éthérée est évaporée à siccité et le résidu repris par de l'eau distillée bouillante. L'acide gallique s'y dissout très facilement. L'insoluble est représenté par des traces d'oléorésines et de phlobaphènes rouge de géranium, provenant de la décomposition des matières tanniques. Après refroidissement, nous avons filtré et dosé l'acide gallique contenu dans le filtrat.

Pour ce dosage, nous nous basons sur la décoloration d'une solution titrée de permanganate, avec comme indicateur du sulfate d'indigotine. C'est une méthode par volumétrie. Nous sommes partis d'une solution d'acide gallique provenant de 10 gr. de poudre, et de volume toujours # 100 cc.

C'est la solution A.
La quantité d'acide gallique est déduite de la différence des volumes de permanganate de potassium employé pour décolorer : un volume donné d'une solution aqueuse de sulfate d'indigotine et un égal volume de cette même solution préalablement additionnée d'une certaine quantité de solution A correspondant à l'acide gallique contenu dans un poids déterminé de plante.

Les substances tanniques de la solution A ont été enlevées auparavant en les fixant par un boyau de chat (corde à vidon).

Les réactifs utilisés sont :

a)- solution de Mn O4 K à 0,32 gr. par litre d'eau.

b)- Solution de sulfate d'indigotine : 1 gr. d'indigotine est dissous dans 50 gr. de SO4 H2 pur. Après 2 jours de contact, le volume est étendu à 1 litre avec de l'eau distillée.

c)- Solution d'acide gallique pur : 1 gramme pour 1 litre d'eau distillée.

Détermination du titre de la solution de permanganate de potassium par rapport à l'acide gallique pur :

Dans 2 vases de deux litres, nous avons versé dans le premier :

1500 cc d'eau distillée + 10 cc. sol. sulfate d'indigotine.

dans le second : 1500 cc d'eau distillée + 10 cc sol. de sulfate d'indigotine + 5 cc. solution d'acide gallique.

Nous versons la solution de Mn O4K contenue dans une burette dans chacun des deux vases, jusqu'au moment où tout reflet vert disparait du liquide. Il faut examiner sur fond blanc. Ce reflet vert ne doit pas réapparaitre après un intervalle de cinq minutes.

Nous avons utilisé : pour le 1er vase : 13,5 cc
" 2ème " 27,5 cc
la différence : 14,00 cc
correspond à 5 mmgr d'acide gallique pur.

1 cc. de la solution de Mn O4 K = $\frac{5}{14}$ = 0,35 mmgr d'acide gallique.

Dosage: La solution A. contenant l'acide gallique seul à un volume de 100 cc. Un premier vase contient :
1500 cc d'eau distillée + 10 cc. d'indigotine
+ 25 cc de solution A.

Le second contient :1500 cc d'eau distillée + 10 cc d'indigotine

Nous avons utilisé pour la décoloration : 1er vase : 22 cc
2ème " 13,5 cc
différence : 8,5 cc

ce qui donne pour l'acide gallique contenu dans 25 cc. de solution
8,5 cc x 0 mmgr,35 = 3 mmgr.

et pour 100 cc. de solution : 3 x 4 = 12 mmgr
10 gr. de poudre de géranium Robertianum contiennent : 12 mmgr d'acide gallique : 120 mmgr = 0,120 %/

D'autres dosages sur des Géraniums Robertianum de régions différentes nous donnèrent :

Par pesée	Volumétrie
0,115 gr.%	0,100 gr %
0,160 gr %	0,15 "
0,140 "	0,130 "
0,128 "	0,125 "
0,152 "	0,145 "
0,138 "	0,132 "

la moyenne est 0,130 gr %

Nous pouvons dire que l'acide gallique chez le Géranium Robertianum varie de 0,100 à 0,160 grammes %.

3ème PARTIE : Equilibre tanno-gallique.-

Les Anthocyanes.

Des dosages répétés sur des Géraniums Robertianum de régions de la France très différentes quant à leur sol et quant à leur climat, nous permettent de conclure que :

Les géraniums rouges sont plus riches en tannin et acide gallique libres que ceux qui sont entièrement verts.

Il y a un équilibre entre le complexe résino-tanno-gallique, le tannin et l'acide gallique libre.

Cet équilibre dépend essentiellement de la nature du sol, de l'exposition de la plante aux rayons solaires et de la zone climatique.
Les géraniums des sols pierreux siliceux, exposés très souvent au soleil sont les plus rouges et les plus actifs. Le pouvoir antiseptique de la plante est en fonction de sa teneur en acide gallique: Son pouvoir astringeant, de la richesse en tannin; son pouvoir hémostatique étant renforcé par une quantité de matières pectiques importantes.
Acide gallique et tannins sont en quantité directement proportionnelles.
Plus la teneur en acide gallique libre est élevé, et plus le suc de la plante est acide et de fait, plus elle est rouge.
Cette coloration des tissus du Géranium Robertianum, en fonction du Ph. du suc est due à la présence d'anthocyanes.

Ces derniers proviennent du dédoublement de glucosides nommés : Anthocyanidines qui se différencient par la nature de leurs sucres et par la forme de leurs combinaisons avec les substances mères donnant naissance à ces glucosides.

L'anthocyanine est une matières colorante qui se rencontre dans les pétales d'un grand nombre de fleurs et dans les tissus du géranium Robertianum et de certaines autres plantes. Suivant que le suc cellulaire est acide ou alcalin, elle est rouge ou bleu.

Ph. acide : rouge
Ph. neutre : violet
Ph. alcalin : bleue

C'est une substance solide, amorphe, soluble dans l'eau et l'alcool insoluble dans l'éther.

Elle passe très souvent au vert sous l'influence des alcalis; cela tient à ce que le xanthogène jauni par l'alcali vient ajouter sa teinte particulière à la teinte bleue de l'anthocyanine.
Les Anthocyanes dérivent tous d'un phénol benzopyrillium hydrolysé provenant du flavonol.

Conclusion : Les Géraniums Robertianum rouges contiennent davantage d'acide gallique libre et par là même de tannin, que les géraniums Robertianum entièrement verts. Ils sont plus actifs.

4ème PARTIE : Distillation de la plante fraiche

Nous avons à plusieurs reprises, opéré la distillation du Géranium Robertianum frais provenant de régions bien différentes. Nous avons réussi à entrainer la majeure partie du principe volatil, très odorant, par un courant de vapeurs d'eau.

Il n'y a pas d'huile essentielle dans les rácinès ni les rhizomes, seulement dans la plante feuillée, c'est pourquoi nous n'avons utilisé que cette dernière.

Nous partons, soit de 100 gr. soit de 250 gr. de géranium frais.
Les permières distillations faites à feu nu, nous permirent de recueillir un liquide jaune clair, à forte odeur de coeur d'artichaut cuit Les deux ou trois premiers centicubes représentent le principe volatil concentré que nous séparons. Nous continuons ensuite l'opération qui nous permet de préparer une eau distillée de géranium Robertianum d'odeur caractéristique. Les distillations par entrainement à la vapeur d'eau, nous fournissent un liquide presque clair, pour les premiers centicubes recueillis. De forte odeur de coeur d'artichaut cuit, cette essence diluée très légèrement, jaunit lentement au contact de l'air tout en conservant son odeur spécifique.

Cette simple ébauche de l'étude des principes volatils contenus dans le Géranium Robertianum, nous permet de signaler que l'essence, incolore quand elle est pure, jaunit lentement à l'air en s'oxydant. L'odeur particulière, nauséabonde pour certains sujets sensibles que dégage le géranium Robertianum, surtout quand ses feuilles sont froissées, est due à cette essence.

Ce principe entrainable à la vapeur d'eau, est en petite quantité : il ne dépasserait pas 0,5 gr. à 2 gr. pour 100 gr de feuilles fraiches.

- TROISIEME PARTIE -

ETUDES PHARMACODYNAMIQUE

et

PHARMACOTECHNIQUE

A.- PROPRIETES PHARMACODYNAMIQUES DU GERANIUM ROBERTIANUM.-

Dans les campagnes de Normandie et de Bretagne, dans le Cantal et la plupart des régions d'élevage, les Paysans connaissent et utilisent avec succès contre la diarrhée des veaux et des porcs, la Géraine Robert ou bec de grue.

Nous avons constaté de nombreuses guérisons chez de jeunes veaux, dans le Pays d'Ouche (Conches, La Barre en Ouche, Bernay, Lisieux, La Haye St.Sylvestre, Marnefer, Chambord) ; dans la plaine de St-André, dans le Vexin Normand, dans la Haute-Marne (Chaumont). Dans le Finistère (Bannalec, St-Thurien, Le Trévoux, Quimperlé) dans le Morbihan (environs d'Auray-Hennebont) dans le Cantal (région de St-Flour, Murat, Mauriac, etc)

Quelques cas d'arrêt d'hémorragie dans l'hématurie des vaches, notamment dans le Pays d'Ouche (Ferme des Lices, près La Barre en Ouche, Ferme des Bourlières, près de La Haye St-Sylvestre (Eure), Ferme de Kernabat, près de Quimperlé (Finistère) furent constatés dans le cours de l'année 1943.

Ces résultats nombreux s'expliquent par le pouvoir astringent et antiseptique qu'exerce le Géranium Robertianum sur les muqueuses intestinales et utérines. Les matières pectiques sont importantes dans la plante elles expliquent son action hémostatique.

Dans la médecine vétérinaire, le Géranium Robertianum, très abondant dans certaines régions, est utilisé en décoction: frais : à la dose de 50 gr à 100 gr. pour deux ou trois litres d'eau.
Sec ou en poudre : à la dose de 30 à 40 gr. pour deux litres d'eau.
Chez tous les jeunes veaux, les demi-doses sont de rigueur.
Il faut suivre le traitement deux fois par jour, pendant trois jours.
Chez les jeunes porcs, les doses, indiquées plus haut, sont celles pour

trois sujets. Dans l'hématurie des bestiaux, la décoction est très concentrée (100 gr. de poudre ou 300 g. de plantes fraiches). Portant un grand intérêt à l'action du Géranium Robertianum en médecine courante vétérinaire, nous avons fait quelques essais sur l'homme.
Chez les jeunes enfants atteints de diarrhée rebelle les résultats furent certains.

D'une façon générale, l'extrait fluide à parties égales est prescrit dans tous les cas de diarrhée chez les nourrissons, les enfants faibles, anémiés, et toutes les personnes déprimées : doses de 10 à 15 grammes, deux fois par jour. La teinture au cinquième a donné des résultats satisfaisants chez des personnes agées et dans des cas de dysenterie.

Les doses sont de 50 à 100 gouttes dans un peu d'eau sucrée ou sur un sucre, chez les enfants, et jusqu'à 250 gouttes en trois fois par jour, chez les adultes;

Le docteur CABANNES à la clinique des maladies mentales et nerveuses de Montpellier a enrayé de nombreux cas de diarrhées rebelles et traité la dysenterie banale en administrant à fortes doses 25 g. à 30 g. par jour d'extrait fluide.

Dans les régions où le Géranium Robertianum abonde, il peut être utilisé en décoctions; frais : à la dose de trente à quarante grammes pour un demi-litre d'eau (à ingérer dans la journée).
Sec en poudre : à la dose de 10 à 15 grammes pour un bol d'eau.

Pour faciliter l'absorption chez les enfants délicats, sucrer la décoction après l'avoir filtrée.

Contre les diarrhées, la poudre de géranium peut être donné sous forme de cachets 4 à 5 gr. par jour. Il faut absorber trop de cachets pour qu'il y ait une action certaine.

En résumé : le Géranium Robertianum est utilisé comme astringent et antiseptique intestinal et utérin, surtout chez les personnes faibles, délicates, les vieillards et les enfants.
Il est aussi utilisé avec succès dans les amygdalites en collutoire et en gargarisme astringent (à la fin des angines).

Collutoire :	Borate de Soude	10 gr
	Extrait fluide de géranium	5 gr
	miel rosat	60 gr
	eau q.s.p.	90 gr

A l'aide d'un pinceau de coton hydrophile, trempé dans le collutoire, toucher plusieurs fois par jour les amygdales et les gencives enflammées.

Gargarisme : Décoction de géranium ..... 500 cc
Borate de soude ..... 10 gr

en gargarisme fréquent dans la journée.
La décoction de Géranium Robertianum est à conseiller dans tous les cas d'albuminerie et de néphrites. Son effet diurétique est certain.
D'après le Docteur CAZIN de Boulogne-sur-Mer, aurait en cataplasme, donné de bons résultats dans les cas d'inflammations superficielles de la peau ophtalmie et engorgement laiteux de la manelle.
D'après le Docteur SCHOEMAKER, le Géranium Robertianum aurait, comme le G. Maculatum, une action tonique certaine dans les cas d'anémie et de chlorose, de plus il exciterait les fonctions digestives.

L'extrait fluide appliqué sur des hémorroïdes très congestionnées soulage le patient; en général il est associé à l'onguent populeum.

extrait fluide de géranium : 10 gr
onguent populeum ..... 60 gr
lanoline ..... 30 gr

en application.

Si douleurs, ajouter 0,15 à 0,25 gr. d'extrait d'opium.
L'apaisement de la douleur est immédiat et le volume des varices hémorroïdaires diminue rapidement.
L'élixir composé avec de l'élixir de garus est très goûté par les malades.

extrait fluide de géranium 300 gr
elixir de garus q.s;p. 500 cc (1/2 litre)

Se donne à la dose de 3 à 5 cuillerées à soupe par jour.
Comme succédané de l'Ergotine, il faut des doses très fortes, en cas d'hémoptysie, d'hématemèse, d'hémorragies nasales ou en nappes.

Le Géranium Robertianum a une action certaine dans les ménorragies menstruelles abondantes et douloureuses. Par son pouvoir astringent et son rôle d'antiseptie, il calme et diminue le flux. Très abondant dans nos régions de France, il peut avec l'érodium cicutarium suppléer au manque d'hydrastis.

Extrait fluide à fortes doses
Teintures ou décoctions concentrées

A l'extérieur : lotions sur plaies larges et sensibles aux antiseptiques toxiques ; applications en cas d'hémorragies localisées.
Lotions contre les sueurs fétides ;

extrait fluide : 60 gr
glycérine 40 gr
eau q.s.p. 125 cc

Le Géranium Robertianum qui abonde dans nos régions est d'une importance appréciable, puisque agissant à fortes doses sans aucun effet toxique C'est un remède de choix pour les nourrissons, les enfants débiles et les vieillards.
Ses préparations entrent dans la thérapeutique comme succédané :

1°- Du ratanhia: diarrhées rebelles, dysenteries, hématurie, hémoptysie.
Au pouvoir astringent s'ajoute un pouvoir antiseptique.

2°- Dans le traitement de certaines plaies larges et sensibles aux antiseptiques toxiques.

3°- En gargarismes dans les engorgements des amygdales et à la fin des angines.

4°- Comme succédané de l'hydrastis : calme d'une façon certaine les mennoragies menstruelles abondantes et douloureuses, soulage et atténue les varices hemorroïdaires.

5°- Comme succédané du quinquina et du colombo; aurait une action tonique et digestive dans les cas d'anémie et de chlorose (tannin et traces de fer).

6°- Le Géranium Robertianum est le médicament de choix dans tous les cas d'albuminerie. Son effet diurétique non irritant décongestionne les organes rénaux.

D'une façon générale, les préparations à base de Géranium Robertianum peuvent remplacer celles à base de ratanhia et de bismuth, grâce à ses pouvoirs astringents et antiseptiques. On peut aussi les administrer à la place d'ergotine, de quinquina, de colombo et d'hydrastis.

Peu coûteux, le Géranium Robertianum donne en Médecine Vétérinaire de très bons résultats, dans la diarrhée des jeunes veaux, des porcs et dans l'hématurie des vaches.

Les doses du Géranium Robertianum et de ses préparations.

Par suite de l'absence totale de toxicité, il n'y a pas de limites strictes à respecter dans l'ingestion de préparations à base de Géranium Robert. La force des doses dépend essentiellement de l'état du patient et de la sensibilité de ce dernier à l'égard de la drogue.
Les doses moyennes sont :

1°- Pour la médecine humaine :

a)- Décoctions : à ingérer dans la journée :
Poudre de Géranium : 10 à 15 gr. de poudre pour un petit bol d'eau.

Géranium : plantes entières fraiches : 30 à 50 gr. dans 1/2 litre d'eau

b)- Teinture de Géranium Robertianum au 1/5 : 50 à 100 gouttes chez les enfants, en 3 fois par jour jusqu'à 250 gouttes pour les adultes, en 3 fois par jour.
Ces gouttes sont absorbées sur un sucre ou dans un peu d'eau sucrée.

c)- Extrait fluide à parties égales : 10 à 15 grammes d'extrait chez les enfants,
20 à 30 gr. chez les adultes deux ou trois fois par jour.

d)- Extrait mou de Géranium: 3 pilules par jour chez les enfants
5 à 6 pilules chez les adultes.

2°- Pour la Médecine Vétérinaire :

Seules les décoctions sont utilisées à raison de :
30 à 40 gr. de poudre de géranium pour 2 litres d'eau.
100 gr. de plantes fraiches pour 2 à 3 litres d'eau.
Ceci dans les cas de diarrhée chez les veaux. Pour les tout jeunes veaux diminuer les doses. Pour les jeunes porcs, les doses indiquées plus haut sont celles pour 3 sujets.
Dans les cas d'hématurie chez la vache, les décoctions sont beaucoup plus concentrées. 100 gr. de poudre pour 2 ou 3 litres d'eau ou 300 gr de plantes fraiches.
traitements à faire deux fois par jour pendant trois jours.

Comment agit le Géranium Robertianum ?
L'action antidiarrhéique s'explique par sa teneur en lignine et pectine.

Dans les cas d'hématurie, hémorragies, c'est l'action astringente des tannins, renforcée par l'action hémostatique des matières pectiques qui s'exercent. Dans tous les cas de diarrhées rebelles ou chroniques le taux de calcium au niveau des muqueuses intestinales est insuffisant. Le Géranium Robertianum agirait d'une part, en augmentant le taux de calcium (apport dû à l'oxalate de Ca. de ses tissus : mâcles) et d'autre part, par une forte action astringente et antiseptique.

B.- PHARMACOTECHNIQUE

ETUDE DES FORMES PHARMACEUTIQUES DU GERANIUM ROBERTIANUM.-

Le Géranium Robertianum devant remplacer en France, le Géranium Atlanticum qui croit en Afrique du Nord, et le Géranium Maculatum, originaire d'Amérique, pourra être utilisé, comme nous le montre la pharmacopée Américaine, pour ce dernier, sous forme de poudre, de teinture au cinquième et d'extrait fluide. Ces prépartions galéniques sont préparées à partir de la plante feuillée entière.

Pour chacune des préparations, nous avons établi les proportions respectives de tannin et d'acide gallique qu'elles renferment, afin de pouvoir en déduire leur posologie exacte.

I.- ETUDE DE LA POUDRE.-

Préparation : La plante feuillée, entière est desséchée à 105° puis soumise à la pulvérisation.

Caractères : La poudre de Géranium Robertianum a une couleur jaune brun; d'odeur particulière, elle possède une saveur légèrement astringente.

Composition: La pulvérisation ne laissant pas de résidu, les chiffres trouvés, exprimant la teneur en tannin et en acide gallique du Géranium Robertianum sec, s'appliquent aussi aux poudres obtenues à partir de lui.

tannin :	7 à 8 gr %
ac. gallique	0,100 à 0,150 gr %

Mode d'administration et doses :

en cachets : 4 à 5 gr. par jour
en décoction : 10 à 15 gr. pour 300 à 350 cc.

II.- ETUDE DE L'EXTRAIT FLUIDE.-

Préparation : Un kilogramme de plantes feuillées entières fraiches, sont contusées au mortier et réduites à l'état de pâte. Nous laissons macérer dix jours avec 500 grammes d'alcool à 80°, en ayant soin d'agiter le mélange plusieurs fois par jour. Nous exprimons et filtrons le macéré. Nous complétons à 1000 grammes avec de la glycérine.

Caractères : L'extrait fluide de Géranium Robertianum correspond à son poids de plante fraiche.

De couleur rouge foncé, sa saveur est sucrée, puis astringente au palais. Il donne un mélange limpide avec du sirop simple, avec de l'eau
1 gramme = 35 gouttes.

Composition : Tannin : Un gramme d'extrait fluide est traité par l'eau bouillante. Après filtration, nous étendons à un litre. La suite des opérations correspond au dosage tel que nous l'avons fait pour la drogue. Nous avons trouvé que l'extrait fluide de Géranium Robertianum renfermait de 2 gr à 2,25 grammes pour 100 de tannin pur.

Acide gallique : Cinquante grammes d'extrait fluide sont évaporés au B.M. sous pression réduite. L'opération est terminée quand le résidu est complètement sec. Nous le pulvérisons alors, puis le traitons par de l'éther anhydre, de façon à obtenir 250 grammes de solution. La suite de l'opération est identique au dosage de l'acide gallique dans la drogue. Nous avons trouvé que l'extrait fluide du Géranium Robertianum renfermait de 0,025 à 0,030 pour cent d'acide gallique.

Mode d'administration et doses : 5 grammes , jusqu'à 10 grammes chez les jeunes bébés.

a)- à l'intérieur : de 10 à 15 grammes chez les enfants
de 20 à 30 grammes chez les adultes
Recommencer 2 à 3 fois par jour.
Il est souvent employé sous forme de sirop au 1/10
extrait fluide de Géranium Robertianum : 100 gr
sirop simple q.s.p. : 1000 gr.
1 cuillerée à soupe de sirop contient 2 gr. d'extrait fluide à poids égal. de 100 à 150 grammes par jour.

b)- à l'extérieur: 2 grammes d'extrait fluide pour 5 grammes d'eau en applications locales.
Cet extrait fluide à parties égales est la préparation de choix, contre les diarrhées infantiles, les mennorragies menstruelles abondantes et douloureuses et les petites hémorragies.
Il contient la presque totalité du tannin de la plante : ce tannoïde est d'autant plus actif qu'il n'a pas été dédoublé auparavant sous l'action de la chaleur, en acide gallique et en rouge de géranium.

III.- ETUDE DE LA TEINTURE AU 5°.-

Préparation: La teinture de Géranium Robertianum est faite à partir de la poudre.
Deux cents grammes de poudre de Géranium Robertianum sont mis à macérer 48 heures dans un lixiviateur avec 500 grammes d'alcool à 60°. Nous épuisons très lentement cette poudre par déplacement, au moyen d'alcool à 60°, de façon à obtenir 1000 grammes de teinture.

Caractères: Cette teinture de couleur jaune verdâtre possède une faible saveur astringente. Son odeur est caractéristique. Elle est soluble dans le sirop : 1 gramme = 50 gouttes.

Composition : Tannin .- Dix grammes de teinture sont traités par l'eau bouillante. Nous filtrons et nous étendons à un litre. Nous continuons le dosage comme celui du tannin dans la poudre. Nous avons trouvé que la teinture au cinquième de Géranium Robert - renfermait de 1 gr. à 1,25 gr. pour cent de tannin pur.

Acide gallique : Dix grammes de teinture sont évaporés dans le vide jusqu'à complète dessication. Le résidu est épuisé par 250 cc d'éther anhydre. Nous poursuivons l'opération comme pour le dosage de l'acide gallique dans la poudre. Nous avons trouvé que la teinture au cinquième de Géranium Robertianum renfermait de 0,015 à 0, 030 % d'acide gallique.

Mode d'administration et doses :

Chez les enfants : 50 à 100 gouttes en 3 fois par jour.
-d°- adultes : jusqu'à 250 gouttes, en 3 fois par jour.
Ces gouttes sont absorbées sur un sucre ou dans un peu d'eau sucrée.

Cette teinture au cinquième de Géranium Robertianum convient dans les cas de diarrhées et dysenteries chez des personnes anémiées et chez les vieillards.

IV.- ETUDE DE L'EXTRAIT MOU.-

Préparation : L'extrait mou de Géranium Robertianum est préparé à partir de la poudre.
50 grammes de poudre totale sont mis à macérer avec 200 cc. d'alcool à 60°, dans un lixiviateur. Nous agitons le tout plusieurs fois par jour. Après 4 jours de macération, nous faisons écouler le liquide. Nous recommençons avec une nouvelle quantité d'alcool à 60°. Au bout de trois jours nous faisons écouler le macéré et nous recommençons l'opération une troisième fois.

Les trois liqueurs ainsi obtenues sont réunies à celle résultant de l'expression de la poudre. Nous filtrons. Nous évaporons lentement au B.M. puis à pression réduite. Nous arrêtons l'opération à consistante d'extrait mou. L'extrait mou est recueilli dans une capsule en porcelaine, tarée, après passage à l'étuve.

Pesées : 77,5 gr.=poids capsule vide + 0,110 gr.
84 gr.=poids capsule vide + extrait mou + 0,0100 gr

Poids de la capsule vide : 77,5 gr - 0,110 = 77,390 gr

84 gr = 77,39 gr + extrait mou + 0,010 gr

Poids de l'extrait mou obtenu :

84 - (77,390 + 0,010) = 84 gr - 77,400 gr = 6,600 gr

Cinquante grammes de poudre totale de Géranium Robertianum croissant en diverses régions de France, nous donnent :

6,600 grammes d'extrait mou.

Rendement et Caractères :

Nous obtenons 13,200 gr d'extrait mou à partir de 100 gr de poudre de plantes. L'extrait mou de Géranium Robertianum de couleur rouge brun, est de saveur très astringente.

Teneur en principes actifs :

L'extrait mou de Géranium Robertianum contient de 30 à 40 pour cent de substances tanniques et près de 0,5 gr. % d'acide gallique.

Mode d'administration et doses :

De 50 centigrammes à 80 centigrammes par 24 heures, en pilules, dans tous les cas rebelles à l'action de l'extrait fluide.

- CONCLUSIONS -

La pharmacopée Américaine utilise avec succès le Géranium Maculatum comme anti-diarrhéique.
Le Géranium Atlanticum qui croit en Afrique du Nord, a les mêmes propriétés que le Géranium Maculatum. Sa teneur en substances tannoïdes étant légèrement moindre, il nécessite des doses supérieures pour atteindre les mêmes résultats.

En France, le Géranium Robertianum qui abonde dans la plupart des régions, se rapproche beaucoup quant à sa structure morphologique, sa composition chimique et son action thérapeutique, du Géranium Atlanticum, et par là même du Géranium Maculatum.

Les doses étant doublées, le Géranium Robertianum donne de bons résultats, analogues à ceux obtenus avec celui d'Afrique du Nord et celui d'Amérique, dans tous les cas de diarrhées rebelles, dysenteries banales, hémorragies utérines, hémorroïdes, etc.....

Ces années de guerre 1942-1943-1944, où la plupart des principes actifs des médicaments viennent à manquer, mirent en évidence la valeur du Géranium Robertianum :

1°- Comme succédané du ratanhia, et, afin d'économiser les sels de bismuth et l'élixir parégorique (diarrhée, dysenterie , hématurie, hémoptysie)

2°- Comme succédané de l'Hydrastis Canadensis, pour calmer les ménnoragies menstruelles abondantes et douloureuses et atténuer les varices hémorroïdaires.

3°- Comme diurétique dans tous les cas d'albuminerie, comme tonique et stimulant digestif, suppléant le quinquina et le colombo.

L'usage fréquent du Géranium Robertianum par les Paysans, en médecine vétérinaire, suffit à mettre en valeur son pouvoir astringent, doublé d'un léger pouvoir antiseptique (usage externe, plaies, Oto-rhino-laryngologie etc...)

Le Géranium Robertianum peut, par conséquent, être considéré comme succédané du Géranium Maculatum inscrit à la Pharmacopée Américaine ; il mérite de prendre place parmi les astringents végétaux employés en thérapeutique et devrait figurer dans notre pharmacopée Française.

BIBLIOGRAPHIE

1552 - P. DIOSCORIDES ..... De Médica Matéria interpr. Ruellis - lib.III - cap. III Luyd.

1743 - LINNE ..... Genera plantarum - Ed. II° PARIS, page 251

1787 - Ch.L. L'HERITIER de BRUTELLE ..... Generalogia den Erodii, Pelargonii, Geranii - Atlas des Géraniacées. (1787-1788) classification - PARIS , fol. 44 -

1789 - Ant. L. de JUSSIEU ..... Genera Plantarum - PARIS, page 268 -

1847 - F.J. CAZIN ..... Traité pratique et raisonné de l'emploi des plantes médicinales indigènes - Les Géranions

1889 - DUJARDIN-BEAUMETZ & EGASSE ..... Les plantes médicinales - PARIS .

1897 - K. REICHE ..... Géraniaceae (Engler und Prantl) - Die natürlichen pflanzenfamilien- III Abth. 4, page 1

1901 - Em. BOURQUELOT ..... Recherches dans les végétaux, du sucre de canne à l'aide de l'invertine et des glucosides à l'aide de l'émulsine. - Journal de pharmacie et de chimie XIV - page 481 .

1904 - J. DORE ..... Etude botanique, chimique et pharmacodynamique des Géraniums Atlanticum et Maculatum - Thèse (doctorat en pharmacie, Toulouse 1904)

1905 - GLUCKSMANN ..... Dosage des tannins - Méthode au tannoforme Zeits f. analyt. chem. page 443 .

1906 - G. BERTRAND ..... Le dosage des sucres réducteurs. Bull. chim. XXXV -

1906 - J. GUIART & GUMBERT ..... Diagnostic chimique, microscopique et parasitologie. Matières sucrées, osazones - pages 829 à 844 .

1907 - Em. BOURQUELOT ..... Sur l'emploi des enzymes comme réactifs dans les recherches de laboratoire hydrastases . Journal de pharm. et chim. XXV, page 378 .

1908 - Abel LEGAULT ..... Recherches anatomiques sur l'appareil végétatif des géraniacées (Lille 1908 in 8°) - Thèse (doctorat ès Sciences Naturelles) présentée à la Faculté des Sciences de PARIS le 24 Novembre 1908 .

1909 - BOURQUELOT & BRIDEL ..... Sur la recherche du raffinose dans les végétaux, sa présence dans deux graines de légumineuses : Erythrea fusca et Entada scandens Benth. Journal de pharm. et chim. XXX, p. 162

1912 - R. KNUTH ..... Géraniaceae - LEIPZIG 1912 .

A. ENGLER ..... Das Pflanzenreich - n° 53 (IV - 129).

1913 - G. BERTRAND & P. THOMAS ..... Guide pour les manipulations de chimie biologique. Azote, soufre, phosphore. pages 2 à 5. Analyse qualitative des cendres végétales, pages 5 à 15 . Glucose et sucre hydrolysable page 58 à 110 . Extraction d'une essence par distillation à la vapeur d'eau - page 193 .

1919 - E. CABANNES ..... Structure anatomique du Géranium Maculatum PARIS 1919, in 8° (Extrait du Bulletin des Sciences Pharmacologiques, pages 354 à 358).

1920 - E. CABANNES ..... Contribution à l'étude des propriétés physiologiques et de la posologie du Géranium Maculatum - PARIS 1920 in 8° - Extrait du Bulletin des Sciences Pharmacologiques, pages 22 à 25 .

1920 - Georges DENIGES ..... Précis de chimie analytique - Opérations et instruments employés en analyse, pages 7 à 37 .
Méthode chromométrique, pages 535-536
Méthode cuprométrique, page 540
Méthode de Bertrand, pages 547 - 775
Méthode de Causse- Bonnans, page 561
Méthode manganimétrique, pages 491 à 500 .

1923 - Dr. L. REUTER ..... Traité de matière médicale et de chimie végétale (édition 1923)
Acide gallique - pages 337 - 338 .
Anthocyanes - Anthocyanidines, pages 27 - 28.
Chlorophylle, page 28. Tannins, page 29 .
Géraniacées, page 515 .

1926 - DAUSSE ..... Les remèdes galèniques : fascicule VIII, Juin 1926, Geranium Maculatum et Robertianum, pages 1863 - 1864 et 1865 .

1928 - Fr. L. M. DORVAULT ..... L'officine ou répertoire général de pharmacie pratique (édit. 1928) - Géraniens, page 826.
Opérations pharmaceutiques, pages 207 à 230
Election des drogues simples, pages 230 à 239
Dessication, page 237-238 . Tannin ou acide tannique, page 332. Acide gallique, page 322.

1928 - 1929 - Michel DURAND ..... Solvants des tannins, C.R.A.C. Sc. PARIS Tome 182, page 937.
Influence du traitement à l'alcool sur l'extraction des tannins des végétaux. C.R.A.C. Sc. PARIS, tome 189, page 1306.
Recherche sur les composés tanniques - Dosages, Revue Générale de Botanique, T. 40, page 708, - T. 41, pages 35, 106, 142, 237 et 307.

1929 - Léon GUIGNARD et P. GUERIN ..... Le Jardin Botanique de la Faculté de Pharmacie de PARIS. Classification et Géraniacées, pages 103 - 104 .

1931 - DERRIEN & G. FONTES ..... Chimie biologique médicale
Etude des glucides, pages 18 à 33 .

1931 - O. MARTIN ..... Formulaire de thérapeutique et de pharmacologie - Les géraniums .

1932 - Mlle A.M. MORISOT ..... Recherche sur la composition glucidique de quelques espèces du genre "Géranium".L.

1935 - Dr. L. BEILLE ..... Précis de botanique pharmaceutique (tome second - 1ère partie).
Les géraniacées - Géranium Robertianum, type, pages 755 - 761 .

1942 - N. WATTIEZ & F. STERNON ..... Eléments de chimie végétale - Préparation de la plante en vue de l'analyse, pages 30 à 39. Analyse minérale, page 44 à 50 Alcalinité des cendres, page 51 . Analyse générale par la méthode des dissolvants successifs, pages 111 à 183.
Pigments anthocyaniques, pages 425 à 433
Pigments chlorophylliens, pages 436 à 450
Tannoïdes, pages 454 à 470 .

1944 - M.F. STERNON & Mme NIHOUL-GHENNE . ..... Pharmaceutica acta (Gallica)
Recueil de mémoires présentés à la Société de Pharmacie de PARIS.
Dosage du tannin chez les végétaux, pages 42 à 50 .

.°.°.°.°.°.°.°.

TABLE DES MATIERES

Introduction	Page	1
Systématique	"	5
Anatomie et Histologie - Etude des racines	"	9
Etude du Rhizome	"	11
Etude de la tige	"	11
Etude de la feuille	"	13
Etude du pédoncule floral	"	16
Etude chimique - Analyse immédiate	"	18
Eau, Cendres, Matières minérales	"	27
Azote total - Kjeldahlisation	"	30
Recherche des alcaloïdes	"	32
Recherche des hétérosides	"	33
Composition glucidique	"	35
Recherche des diastases	"	41
Dosage des sucres	"	42
Dosage de l'amidon	"	49
Variations des glucides	"	50
Etude du tannin	"	53
Dosage des tannins	"	56
Dosage de l'acide gallique	"	62
Equilibre tanno-gallique - Les anthocyanes	"	64
Distillation de la plante fraiche	"	65
Propriétés pharmacodynamiques	"	67
Pharmacotechnique - Etude de la poudre	"	72
Etude de l'extrait fluide	"	72
Etude de la teinture	"	73
Etude de l'extrait mou	"	74
Conclusion	"	76
Bibliographie	"	77

Vu - CLERMONT-FERRAND, le 4 Décembre 1944

Le Président du Jury,

R. SARTORY.

Vu et approuvé -

CLERMONT-FERRAND, le 4 Décembre 1944.

Le Doyen de la Faculté de Pharmacie,

A. SARTORY.

Vu et permis d'imprimer -

CLERMONT-FERRAND, le 5 Décembre 1944

Le Recteur de l'Académie,
Président du Conseil de l'Université,

Pour le recteur :

Le Vice-Président du Conseil de l'Université :

André FORSTER.